

УДК 544  
ББК 24.54  
К 85

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор Г.В. Лисичкин  
доктор химических наук, профессор Б.Р. Щуб

### Крылов О.В.

Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.: ил.

ISBN 5-94628-141-0

Книга представляет собой первый фундаментальный учебник по гетерогенному катализу, написанный отечественным автором. В ней впервые после нескольких десятилетий перерыва дано систематическое изложение современных достижений и воззрений в этой области. Вначале представлены общие положения адсорбции и катализа, далее идет обсуждение макрокинетики, а затем микрокинетики каталитических реакций. Описаны важнейшие катализаторы и каталитические реакции важнейших типов. Приведены важнейшие промышленные каталитические реакции и катализаторы. Обсуждены также кинетические и физические методы исследования гетерогенного катализа. В конце книги рассмотрены прикладные проблемы катализа в нефте- и газопереработке.

Книга соответствует учебным программам высших учебных заведений и программам кандидатских экзаменов по катализу и может быть рекомендована студентам и аспирантам, а также научным работникам и инженерам, специализирующимся в катализе.

### Krylov O.V.

Heterogeneous Catalysis: Textbook / O.V. Krylov. M. PTC "Akademkniga", 2004. – 679 pp., il.

ISBN 5-94628-141-0

The book represents a textbook of heterogeneous catalysis. A systematic statement of modern achievements and views in heterogeneous catalysis is given in this book for the first time after several decades of interruption. General positions of adsorption and catalysis are firstly considered, then statement of macrokinetics and further that of microkinetics of catalytic reactions is given. After that preparation of the catalysis, the main types of catalytic reactions and in the end of the book applied catalytic problems of oil and gas treatment are considered. The most important industrial catalytic reactions and catalysts are discussed. Kinetic and physical methods of study of heterogeneous catalysis are also discussed.

The book corresponds to educational programs of universities in catalysis and to Ph.D. examination in catalysis and can be recommended to graduate and postgraduate students and to scientific researchers and to engineers, specialists in catalysis.

ТП-2003–2004 № 17

ISBN 5-94628-141-0

© Крылов О.В., 2004  
© ИКЦ «Академкнига», 2004

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Гетерогенный катализ является быстро развивающимся разделом физической химии. Очень велико и прикладное значение катализа: более 70% промышленных химических процессов основано на катализе. В ряде высших учебных заведений читаются курсы катализа или разделы курса физической химии, посвященные катализу.

Между тем на русском языке учебники по катализу Б.Н. Долгова, а также В.П. Лебедева и Г.М. Панченкова были изданы более 40 лет тому назад. Курс же гетерогенного катализа Дж. Томаса и В. Томаса, переведенный на русский язык, был написан 35 лет тому назад. В те же времена были изданы короткие конспективные курсы по катализу Ж.Э. Жермена, В.А. Ройтера, Д.В. Сокольского. После этого на русском языке учебники по катализу не выходили. Много учебников появилось на английском языке, но они практически недоступны русскоязычному читателю. Настоящая книга призвана в какой-то степени заполнить этот пробел.

Возможны разные схемы построения учебника по катализу. Можно было бы четко разделить фундаментальный и прикладной разделы катализа. Например, начать с изложения теоретических воззрений, затем рассмотреть методы исследования и закончить описанием конкретных каталитических реакций.

Автор принял другую последовательность. Построение книги в общем соответствует курсу гетерогенного катализа, лекции по которому читаются В.Б. Казанским и автором в Высшем химическом колледже РАН при Московском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Вначале излагаются наиболее общие положения катализа и адсорбции, далее идет обсуждение макрокинетики, а затем микрокинетики каталитических реакций. Затем рассматриваются приготовление и функционирование катализаторов, а также каталитические реакции важнейших типов. В конце книги обсуждаются прикладные каталитические проблемы нефте- и газопереработки. Конкретные каталитические реакции представлены в разных разделах. Методы исследования описаны в разных главах в соответствии с тем классом каталитических реакций, где их чаще всего применяют. Теоретические вопросы также обсуждаются не только в первых че-

тырех главах, но и в последующих. Более детально рассматриваются проблемы катализа, в разработке которых участвовал автор.

При написании этой книги было использовано большое число монографий, обзоров, статей. Как это обычно принято в учебниках, автор не дает ссылок на конкретные работы. Их можно найти в книгах и статьях, перечисленных в списке литературы в конце этой книги. В этом перечне – много довольно старых работ, однако автор был участником всех международных конгрессов по катализу, знаком с современными проблемами катализа и при написании этой книги постарался учесть их.

Книга не претендует на изложение всех проблем гетерогенного катализа. Не обсуждаются процессы с использованием специальных источников энергии: фотокатализ, электрокатализ, радиационный катализ. Не рассматриваются квантово-химические проблемы. Из большого числа каталитических реакций выбраны лишь наиболее промышленно важные и реакции, механизм которых изучен наиболее полно. Даются лишь самые краткие сведения о технологии важнейших процессов. Остается надеяться, что другие специалисты восполнят эти пробелы.

Автор отдает себе отчет в том, что в книге могут быть субъективные оценки того или иного вопроса и какие-либо неточности. Он будет весьма благодарен за любые указания на них.

Первый пробный вариант настоящего учебника был издан новосибирским Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность Валентину Николаевичу Пармону, инициировавшему написание этой книги и сделавшему ряд ценных замечаний.

Автор благодарен Александру Константиновичу Аветисову, Владимиру Сергеевичу Бескову, Владимиру Николаевичу Корчаку, Леониду Модестовичу Кустову, Михаилу Исааковичу Левинбуку, Георгию Васильевичу Лисичкину, Юрию Николаевичу Руфову, Михаилу Юрьевичу Синеву, Валентине Ивановне Цветковой, Борису Борисовичу Чеснокову, Рансе Валентиновне Чесноковой, Николаю Дмитриевичу Чувылкину и Борису Рувимовичу Шубу за прочтение отдельных разделов книги и ряд ценных замечаний, которые автор постарался учесть.

*О.В. Крылов*

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

### Обозначения\*

$A$	– локальный акцепторный уровень (разд. 4.5); средство неметалла к электрону (разд. 8.2)
$A_k$	– полная вероятность спонтанного излучательного перехода (разд. 4.2)
$A_s$	– площадь выходного отверстия молекулярного пучка (разд. 4.2)
$a$	– адсорбция (разд. 2.2); постоянная решетки на поверхности (разд. 4.7); термодинамическая активность (разд. 6.1); средняя площадь в расчете на один атом поверхности (разд. 9.6)
$a_A$	– активность кислоты Льюиса (разд. 6.1)
$a_m$	– максимальная адсорбция, соответствующая монослою (разд. 2.2)
$B_d$	– полуширина линии дифракции (разд. 3.7)
$b$	– адсорбционный коэффициент (разд. 2.2)
$C$	– селективность (разд. 3.1); мольная теплоемкость (разд. 4.3)
$c$	– концентрация (разд. 2.2)
$c_k$	– концентрация катализатора (разд. 3.1)
$c_{\max}$	– концентрация адсорбата при максимальной скорости десорбции (разд. 2.7)
$D$	– коэффициент диффузии (разд. 3.6); оптическая плотность (разд. 3.8); локальный донорный уровень (разд. 4.5); диаметр цилиндра (разд. 5.5); энергия связи в двухатомной молекуле (разд. 9.5)
$D_z$	– диаметр зерна (разд. 5.4)
$D_K$	– кнудсеновский коэффициент диффузии (разд. 3.7)
$10Dq$	– параметр расщепления кристаллическим полем (разд. 7.1)
$d$	– размер частицы (разд. 3.1); межплоскостное расстояние в кристаллической решетке (разд. 4.7); толщина пограничного слоя (разд. 11.5)

\* Здесь упомянуты те разделы, в которых данное обозначение употребляется в первый раз.

$d_{x^2-y^2}, d_{yz}$	– обозначение орбиталей (разд. 7.1)
$E$	– энергия активации реакции (разд. 3.1); напряженность электрического поля (разд. 4.5); расщепление между уровнями адсорбированного кислорода (разд. 8.4)
$E_{\text{н}}$	– истинная энергия активации (разд. 3.4)
$E_{\text{к}}$	– кажущаяся энергия активации (разд. 3.4), кинетическая энергия электрона (разд. 9.2)
$E_{\text{м}}$	– энергия активации миграции (разд. 4.1)
$E_{\text{а}}$	– энергия активации адсорбции (разд. 2.5)
$E_{\text{д}}$	– энергия активации десорбции (разд. 2.7)
$E_{\text{F}}$	– уровень Ферми (разд. 4.5)
$E_{\text{F}, \text{н}}$	– квазиуровень Ферми для электронов (разд. 8.2)
$E_{\text{F}, \text{р}}$	– квазиуровень Ферми для дырок (разд. 8.2)
$E_{\text{з}}$	– ширина запрещенной зоны полупроводника (разд. 4.5)
$E_0$	– энергия активации при абсолютном нуле температур (разд. 4.1)
$\Delta E_{\text{св}}$	– химический сдвиг в ЯМР (разд. 9.2)
$\Delta Q$	– квадрупольное расщепление в эффекте Мёссбауэра (разд. 7.2)
$E_{\text{с}}$	– энергия активации прямой стадии реакции (разд. 3.1)
$E_{-\text{с}}$	– энергия активации обратной стадии реакции (разд. 3.1); расстояние от края зоны до поверхностного уровня (разд. 8.2)
$E_{\perp}$	– нормальная компонента поступательной энергии молекул (разд. 4.3)
$e$	– заряд электрона (разд. 4.5); концентрация электронов (разд. 4.5)
$e_{\text{г}}$	– одна из $d$ -орбиталей (разд. 7.1)
$F$	– скорость потока на входе в реактор (разд. 3.2); статистическая сумма состояний (разд. 4.1); вероятность заполнения электронами в статистике Ферми–Дирака (разд. 4.5); среднее разрушающее усилие (разд. 5.5)
$F^{\neq}$	– статистическая сумма состояний активированного комплекса (разд. 4.1)
$f$	– показатель неоднородности поверхности (разд. 3.5); коэффициент активности (разд. 6.1); вероятность эффекта Мёссбауэра (разд. 7.2)
$f_{\text{т}}$	– коэффициент трения (разд. 5.4)
$G$	– свободная энергия Гиббса (разд. 2.2); число возможных расположений активированного комплекса (разд. 4.1); энергетический выход механохимической реакции (разд. 5.3)
$g$	– фактор спектроскопического расщепления (разд. 7.2); статистический вес разных форм кислорода (разд. 8.5)
$H$	– напряженность магнитного поля (разд. 4.5); высота цилиндра (разд. 5.5)
$H_{\text{и}}$	– сродство кристалла к электрону (разд. 4.5); функция кислотности (разд. 6.1)

$h$	– модуль Тиле (разд. 3.6); постоянная Планка (разд. 3.8); функция кислотности Гаммета (разд. 6.1)
$h_0$	– кислотность (разд. 6.1)
$I$	– интенсивность излучения (разд. 3.8); плотность потока молекул (разд. 4.2); потенциал ионизации металла (разд. 8.2)
$I(s)$	– интенсивность рассеяния (разд. 4.7)
$I_{\text{hkl}}$	– интенсивность дифрагированного пучка (разд. 4.7)
$I_x$	– плотность тока (разд. 4.5)
$J$	– истираемость (износ) катализатора (разд. 5.5); квантовое число полного момента количества движения (разд. 7.2); ядерный спин (разд. 7.1)
$J_{\text{д}}$	– диффузионный поток (разд. 3.6)
$J_q$	– тепловой поток (разд. 3.6)
$j$	– плотность туннельного тока (разд. 4.7)
$K$	– коэффициент поглощения (разд. 3.9); активность единицы объема катализатора (разд. 5.2); константа равновесия (разд. 3.5)
$K_{\text{а}}$	– константа диссоциации (разд. 6.1)
$K_{\text{б}}$	– каталитическая активность бидисперсной структуры (разд. 5.2)
$K_{\text{м}}$	– каталитическая активность монодисперсной структуры (разд. 5.2)
$K_{\text{р}}$	– константа равновесия (разд. 3.4)
$\kappa$	– константа Больцмана (разд. 2.2)
$k$	– константа скорости реакции (разд. 3.1)
$k_{-1}$	– константа скорости обратной реакции (разд. 3.4)
$k_{\text{с}}$	– константа скорости, выраженная через концентрации (разд. 4.1)
$k_{\text{H}}$	– коэффициент Генри (разд. 2.2)
$k_{\text{а}}$	– константа скорости адсорбции (разд. 2.2)
$k_{\text{д}}$	– константа скорости десорбции (разд. 2.2)
$k_{\text{р}}$	– константа скорости, выраженная через давление (разд. 4.1)
$k_0$	– предэкспоненциальный множитель в уравнении скорости реакции (разд. 3.1)
$k_{\text{а}}^0$	– предэкспоненциальный множитель в уравнении скорости адсорбции (разд. 2.5)
$k_{\text{д}}^0$	– предэкспоненциальный множитель в уравнении скорости десорбции (разд. 2.7)
$L$	– половина диаметра зерна (разд. 3.6); расстояние молекул от поверхности (разд. 4.2); размер упорядоченных областей (разд. 5.3); высота слоя катализатора (разд. 5.4); центр Льюнса (разд. 6.2); квантовое число орбитального момента количества движения (разд. 7.2); расстояние диффузии (разд. 10.3)
$M$	– молекулярная масса (разд. 3.6); длина оптического пути (разд. 3.8); масса частицы (разд. 4.1); намагниченность (разд. 7.2); постоянная Маделунга (разд. 8.2)

$m_n$	– эффективная масса электрона (разд. 4.5)
$m_p$	– эффективная масса дырки (разд. 4.5)
$N^*$	– число молекул в микромоле вещества (разд. 2.3); число активных центров на поверхности (разд. 3.1)
$N_0$	– число Авогадро (разд. 9.6)
$N_A$	– число молей вещества А (разд. 3.2)
$N_D$	– концентрация дислокаций (разд. 5.3)
$N_e$	– число электронов на одну частицу (разд. 4.7)
$N(E)$	– плотность состояний в переходном металле (разд. 9.1)
$N_k$	– концентрация молекул, способных поглотить энергию (разд. 4.2)
$N_p$	– число частиц в образце (разд. 4.7)
$N_r$	– число молей реагирующей системы (разд. 3.2)
$Nu_d$	– диффузионное число Нуссельта (разд. 3.6)
$n$	– число молекул в $1 \text{ см}^3$ идеального газа (разд. 2.2); концентрация молекул на поверхности (разд. 4.6); число линий сверхтонкой структуры в ЭПР (разд. 7.2)
$n_a$	– число центров на $1 \text{ см}^2$ (разд. 2.5)
$n_i$	– число молей $i$ -го компонента (разд. 2.2)
$n_{\pi}$	– число падающих фотонов в лазерном луче (разд. 4.2)
$n_s$	– концентрация неравновесных электронов на поверхности (разд. 8.2)
$n^s$	– число адсорбированных молекул на $1 \text{ см}^2$ (разд. 2.7)
$P$	– полное давление (разд. 3.2)
$Pr_d$	– диффузионное число Прандтля (разд. 3.6)
$p$	– парциальное давление (разд. 2.2); концентрация дырок (разд. 4.5)
$p_s$	– давление насыщенного пара (разд. 2.3); концентрация неравновесных дырок на поверхности (разд. 8.2)
$\Delta p$	– гидравлическое сопротивление (разд. 5.4)
$pH$	– водородный показатель (разд. 6.1)
$pK$	– логарифм константы кислотно-основного равновесия (разд. 6.1)
$Q = -\Delta H$	– теплота адсорбции (разд. 2.2); тепловой эффект реакции (разд. 3.1); энергия связи кислорода с катализатором (разд. 8.4)
$Q$	– дифференциальная теплота адсорбции (разд. 2.2)
$R$	– универсальная газовая постоянная (разд. 2.2); средний радиус поры (разд. 3.6); отражение света (разд. 3.8); вращательная энергия (разд. 4.3)
$R_a$	– радиус макропор (разд. 5.2)
$R_i$	– радиус микропор (разд. 5.2)
$R_f$	– радиус Гинье (разд. 4.7)

$R$	– коэффициент Холла (разд. 4.5)
$R(r)$	– радиальное распределение атомных волновых функций (разд. 7.1)
$R_{\infty}$	– отражение бесконечно толстым образом (разд. 3.8)
$r$	– радиус пор (разд. 2.4); скорость реакции (разд. 3.1); расстояние между частицами (разд. 4.1); радиус глобулы (разд. 5.2)
$r_a$	– скорость адсорбции (разд. 2.5)
$r_d$	– скорость десорбции (разд. 2.5)
$r_s$	– скорость реакции, отнесенная к поверхности (разд. 3.1); скорость прямой реакции (разд. 3.1)
$r_{-s}$	– скорость обратной реакции (разд. 3.1)
$r_v$	– скорость реакции, отнесенная к объему (разд. 3.1)
$Re$	– число Рейнольдса (разд. 3.6)
$Q_{isost}$	– изостерическая теплота адсорбции (разд. 2.2)
$S$	– энтропия системы (разд. 2.2); площадь пика реагента после хроматографа (разд. 3.7); коэффициент рассеяния (разд. 3.9); геометрическая поверхность образца (разд. 4.7); квантовое число спинового момента количества движения (разд. 7.2); селективность (разд. 8.4); поверхность охлаждения (разд. 8.10)
$S_k$	– поперечное сечение реактора (разд. 3.2)
$S^*$	– внешняя поверхность гранул катализатора (разд. 3.6)
$S_z$	– поверхность зерна (разд. 5.2)
$s$	– площадь поверхности раздела (разд. 2.2); удельная поверхность (разд. 2.3); коэффициент прилипания (разд. 4.3)
$s_0$	– начальный коэффициент прилипания (разд. 4.3)
$T$	– температура (разд. 2.2); пропускание света (разд. 3.9)
$T_i$	– средняя внутренняя энергия молекул (разд. 4.2)
$T_m$	– температура максимума десорбции (разд. 2.7)
$T_s$	– температура поверхности
$T_i$	– средняя поступательная энергия молекул (разд. 4.2)
$T_R$	– средняя вращательная энергия молекул (разд. 7.3)
$T_v$	– средняя колебательная энергия молекул (разд. 4.2)
$t$	– время
$t_{2g}$	– одна из $d$ -орбиталей (разд. 7.1)
$t_r$	– время реакции (разд. 8.10)
$t_q$	– время тепловой релаксации (разд. 8.10)
$\Gamma.n.$	– число оборотов (разд. 3.1)
$u_l$	– линейная скорость (разд. 3.2)
$u_v$	– объемная скорость (разд. 3.2)
$V$	– мольный объем адсорбата (разд. 2.4); объем пор (разд. 2.4); колебательная энергия (разд. 4.3); электрический потенциал (разд. 4.5); разность потенциалов (разд. 4.7)

$V_a$	– глубина потенциальной ямы атома на поверхности (разд. 4.4)
$V_z$	– объем зерна (разд. 5.2)
$V_i$	– потенциал ионизации (разд. 4.2)
$V_k$	– объем катализатора (разд. 3.2)
$V_0$	– объем смеси, входящей в реактор (разд. 3.2)
$v$	– средняя скорость молекул (разд. 2.2)
$v_a$	– средняя скорость движения молекулы вдоль поверхности (разд. 4.4)
$W_0$	– распределение Шульца–Флори (разд. 11.4)
$w$	– скорость откачки (разд. 2.7)
$X$	– конверсия вещества (разд. 3.1)
$X_{\text{крит}}$	– критическое расстояние ионизации (разд. 9.2)
$x$	– расстояние от поверхности в глубь зерна (разд. 3.6); расстояние от входа в пору (разд. 3.6)
$x_{\text{опт}}$	– оптическая электроотрицательность (разд. 8.2)
$x_s^A$	– атомная доля вещества А на поверхности (разд. 9.6)
$x_v^A$	– атомная доля вещества А в объеме (разд. 9.6)
$\langle x^2 \rangle$	– средний квадрат амплитуды колебания атомов (разд. 3.7)
$Z$	– число столкновений молекул с 1 см <sup>2</sup> поверхности (разд. 2.2); заряд катиона (разд. 8.5); координационное число в объеме (разд. 9.6)
$z$	– расстояние от начала по длине реактора (разд. 3.2); концентрация промежуточных соединений (разд. 3.3); расстояние от поверхности (разд. 4.7)
$\alpha$	– индекс поверхностной фазы (разд. 2.2); угол смачивания ртути (разд. 2.4); коэффициент линейности в уравнении Брэнстеда–Поляни–Семенова (разд. 2.5); коэффициент теплоотдачи в окружающую среду (разд. 8.10)
$\beta$	– коэффициент в уравнении скорости линейно-программированного нагрева (разд. 2.7); коэффициент линейности для обратной реакции (разд. 3.5); коэффициент массопередачи (разд. 3.6)
$\gamma$	– коэффициент, характеризующий тип неоднородности (разд. 3.5)
$\Delta$	– параметр расщепления кристаллическим полем (разд. 7.1); расщепление между $\pi_g$ -уровнями $O_2^-$ (разд. 8.4); ширина «окна», в котором работают трехмаршрутные катализаторы (разд. 8.11)
$\Delta E_F$	– изгиб зон на поверхности полупроводника (разд. 4.5)
$\delta$	– толщина переходного слоя (разд. 3.6); деформационное колебание (разд. 3.8); химический сдвиг в ЯМР (разд. 3.8); длина пути прохождения через потенциальный барьер (разд. 4.1)

$\epsilon$	– коэффициент экстинкции (разд. 3.8); коэффициент аккомодации (разд. 4.3); общая пористость (разд. 5.2); доля свободного объема (разд. 5.4); напряженность поля (разд. 9.2)
$\epsilon_a$	– объем микропор (разд. 5.2)
$\epsilon_i$	– объем макропор (разд. 5.2)
$\zeta$	– коэффициент извилистости (разд. 4.7)
$\eta$	– степень использования внутренней поверхности (разд. 5.2)
$\eta^0$	– доля слабосвязанных частиц (разд. 4.5)
$\eta^-$	– доля прочносвязанных донорных частиц (разд. 4.5)
$\eta^+$	– доля прочносвязанных акцепторных частиц (разд. 4.5)
$\Theta$	– константа Вейсса (разд. 7.2)
$\theta$	– степень заполнения поверхности адсорбатом (разд. 2.2); угол дифракции (разд. 4.7)
$\theta_D$	– температура Дебая (разд. 4.7)
$\lambda$	– константа спин-орбитального взаимодействия (разд. 7.2); глубина выхода фотоэлектронов (разд. 9.2); коэффициент теплопроводности (разд. 11.5)
$\lambda_L$	– длина волны лазера (разд. 4.2); длина волны рентгеновского излучения (разд. 4.7)
$\mu$	– скачок потенциала, вызванный поляризацией адсорбированных молекул (разд. 4.5); дипольный момент (разд. 9.2)
$\mu_B$	– магнетон Бора (разд. 7.1)
$\mu_i$	– химический потенциал $i$ -го компонента (разд. 2.2)
$\mu_n$	– подвижность дырок (разд. 4.5)
$\mu_p$	– подвижность дырок (разд. 4.5)
$\nu_0$	– основная частота рассеянного спектра (разд. 3.8)
$\nu_{as}$	– антисимметричное колебание (разд. 3.8)
$\nu_i$	– стехиометрический коэффициент в химической реакции (разд. 3.3); стехиометрическое число стадии (разд. 3.5)
$\nu_s$	– симметричное колебание (разд. 3.8)
$\xi$	– коэффициент десорбируемости (разд. 3.5); коэффициент шероховатости (разд. 5.2)
$\Pi$	– коэффициент проницаемости (разд. 5.2); энергия спаривания спинов (разд. 7.1)
$\rho$	– плотность катализатора (разд. 3.2)
$\rho(b)$	– функция распределения по адсорбционным коэффициентам (разд. 2.6)
$\rho(E)$	– функция распределения по энергиям активации адсорбции (разд. 2.6)
$\rho(Q)$	– функция распределения по теплотам адсорбции (разд. 2.6)
$\sigma$	– поверхностное натяжение (разд. 2.2.); эффективный диаметр столкновений (разд. 4.1); электропроводность (разд. 4.5)

$\sigma_A$	– сечение фотоионизации (разд. 9.2)
$\sigma_e$	– электронная проводимость (разд. 4.5)
$\sigma_i$	– собственная проводимость (разд. 4.5); индивидуальные орбитали лигандов (разд. 7.1)
$\sigma_{ik}$	– сечение поглощения в методе ЛИФ (разд. 4.2)
$\sigma_p$	– дырочная проводимость (разд. 4.5)
$\tau$	– характеристическое время адсорбции (разд. 2.5); характеристическое время откачки (разд. 2.7); время контакта (разд. 3.2); время жизни возбужденных молекул (разд. 4.3); постоянная времени, характеризующая воспламенение (разд. 4.6)
$\tau_0$	– время колебания адсорбированной молекулы (разд. 2.5)
$\tau^\ddagger$	– среднее время жизни активированного комплекса (разд. 4.1)
$\Phi$	– интегральная адсорбция на центрах всех типов (разд. 2.6)
$\Phi_3$	– фактор формы зерна (разд. 5.4)
$\phi$	– угол между направлением молекулярного пучка и нормалью к поверхности (разд. 4.2); работа выхода электрона (разд. 4.5)
$\phi_T$	– термоэлектронная работа выхода электрона (разд. 4.5)
$\phi_\phi$	– фотоэлектрическая работа выхода электрона (разд. 4.5)
$\chi$	– трансмиссионный коэффициент (разд. 4.1); магнитная восприимчивость (разд. 7.2); теплота хемосорбции атомов (разд. 9.5)
$\psi$	– угол дифракции электронов (разд. 4.7)
$\omega$	– посадочная площадка адсорбируемой молекулы (разд. 2.3)

## Сокращения

БАВ	– бариево-алюминиево-ванадиевый
БИНАП	– бинафтил
БТК	– бензол-толуол-ксилолы
БЭТ	– Брунауэр–Эммет–Теллер
Вид	– видимая область спектра
ВРЭС	– внутррезонаторная лазерная спектроскопия
ГКМ	– глубокая конверсия метана
ГОМ	– глубокое окисление метана
ГПА	– гетерополианионы
ГПК	– гетерополиокислота
ГПС	– гетерополисоединение
ГЦК	– гранецентрированная кубическая решетка
ДИМ	– дифференциальный изотопный метод
ДМЭ	– дифракция медленных электронов (разд. 4.7); диметилловый эфир (разд. 11.2)
ДОФА	– 3,4-диоксифенилаланин
ИК	– инфракрасный
и.о.ч.	– исследовательское октановое число
КАРС	– когерентная антистоксова рамановская спектроскопия
КИМ	– кинетический изотопный метод
КИЭ	– кинетический изотопный эффект
КР	– комбинационное рассеяние
КРП	– контактная разность потенциалов
ЛАС	– лазерная абсорбционная спектроскопия
ЛИФ	– лазерно-индуцированная флуоресценция
ЛМР	– лазерный магнитный резонанс
МО ЛКАО	– молекулярные орбитали – линейные комбинации атомных орбиталей (разд. 7.1)
м.о.ч.	– моторное октановое число
МСМ	– мезоструктурный материал
МТВЭ	– метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир
МФИ	– многофотонная ионизация
ОКМ	– окислительная конденсация метана
ОЦК	– объемноцентрированная кубическая решетка
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
ПКМ	– паровая конверсия метана
ПКСО	– паровая конверсия СО
ПОМ	– парциальное окисление метана
ПОУ	– продукты окислительного уплотнения
РФА	– рентгенофазовый анализ
РФЭС	– рентгенофотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	– растровый электронный микроскоп
СВС	– следующие ближайшие соседи
СВД	– сульфо-ванадиевый
СВМН	– сильное взаимодействие металл–носитель
СК	– синтетический каучук
СТМ	– сканирующий туннельный микроскоп
СТС	– сверхтонкая структура
ТМА	– тяжелая многоядерная ароматика
ТМС	– тетраметилсилан
ТПД	– температурно-программированная десорбция

ТПР	– температурно-программированная реакция
ТЭС	– тетраэтилсвинец
УКА	– удельная каталитическая активность
УКМ	– углекислотная конверсия метана
УФ	– ультрафиолетовый
УФ-вид	– ультрафиолетовая и видимая спектроскопия
УФС	– ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
ЭДТА	– этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭПР	– электронный парамагнитный резонанс
ЭСД	– электронно-стимулированная десорбция
ЭСКП	– энергия стабилизации кристаллическим полем
ЭСПЛ	– энергия стабилизации полем лигандов
ЭСХА	– электронная спектроскопия для химического анализа
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс
ARUPS	– angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy
BASF	– «Badische Anilin und Soda Fabrik»
BP	– «British Petroleum»
DRIFTS	– diffuse reflectance infrared Fourier-transformed spectroscopy
ESDIAD	– electron stimulated desorption ions angular distribution
EXAFS	– extended X-rays absorption fine structure
FCC	– fluid catalytic cracking
FEM	– field emission microscope
FIM	– field ion microscope
FTIR	– Fourier transformed infrared
HREELS	– high resolution electron energy loss spectroscopy
ICI	– «Imperial Chemical Industry»
LEED	– low energy electron diffraction
LPG	– liquid paraffin gases
LRS	– laser-Raman-spectroscopy
MAS NMR	– magic angle spinning nuclear magnetic resonance
MON	– motor octane number
MTG	– methanol-to-gasoline
MTO	– methanol-to-olefins
PEEM	– photoemission electron microscopy
REMPI	– resonance enhanced multiphoton ionization
RON	– research octane number
SASOL	– «Suid Africaanse Steenkool Olie en Gaskorporasie»
SERS	– surface enhanced Raman scattering
SFG	– sum frequency generation
SHG	– secondary harmonic generation
SIMS	– secondary ions mass-spectroscopy
SMSI	– strong metal-support interaction
TAP	– temporal analysis of products
TEM	– transmission electron microscope
TCC	– thermofor catalytic cracking
UOP	– «Universal Oil Products»
UPS	– ultraviolet photoelectron spectroscopy
XANES	– X-rays absorption near edge structure
XPS	– X-rays photoelectron spectroscopy
ZSM	– zeolitic «Zecon Mobil»

## Глава 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ КАТАЛИЗА

### 1.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**Катализ и катализаторы.** Катализом (от греч. «*katálysis*» – разрушение) называют изменение скорости или возбуждение химической реакции при воздействии веществ – катализаторов, которые участвуют в реакции, но не входят в состав конечных продуктов. Катализатор не находится в стехиометрическом отношении с продуктами и, как правило, регенерируется после каждого цикла превращений реагентов в продукты. В большинстве случаев количество катализатора много меньше количества реагентов. Например, 1 г Pt-катализатора вызывает превращение  $10^4$  г  $\text{SO}_2$  при окислении в  $\text{SO}_3$  или  $10^6$  г  $\text{NH}_3$  при окислении в  $\text{NO}$ .

Различают *положительный катализ*, когда катализатор ускоряет реакцию, и *отрицательный*, когда катализатор замедляет реакцию. В большинстве случаев под термином «катализ» понимают положительный катализ. Отрицательные катализаторы называют также антикатализаторами, или ингибиторами. Однако в литературе можно встретить определение ингибитора как вещества, тормозящего только цепные реакции, т.е. вещества, обрывающего цепь. Явление ускорения реакции при воздействии продукта реакции или одного из промежуточных веществ называют *автокатализом*.

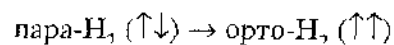
Существуют также определения катализа, включающие в себя дополнительные указания: во-первых, на химическую неизменяемость катализатора во время реакции, во-вторых, на химический характер промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором, в-третьих, на многократность этого взаимодействия. В большинстве случаев эти дополнения правильно отражают специфику явления катализа. Однако для проверки этих положений зачастую необходимы дополнительные исследования.

Известно, например, что химический состав катализатора, выгруженного из реактора, часто отличается от состава катализатора, загруженного в реактор. Даже изменения состава реагирующей смеси нередко ведут к изменению не только структуры, но и состава катализатора. Поэтому понятие о его химической неизменяемости следует относить к элементарной стадии, а для этого необходимы дополнительные данные о том, какая стадия в данном процессе является элементарной.

Существуют еще и изменения скорости реакции под влиянием различных физических факторов (свет, ионизирующая радиация и т. д.), которые не принято относить к катализу. В ряде случаев причины такого ускорения требуют уточнения. Например, известны случаи ускорения химического поглощения газов жидкостью в присутствии насадки из материала, увеличивающего поверхность соприкосновения между фазами. Такая насадка может быть совершенно инертной, но может ускорять процесс и за счет химического взаимодействия.

Ускоряющее действие растворителя на химические реакции в жидкой фазе можно назвать как химическим, так и физическим явлением. Обычно это действие не относят к катализу на том основании, что количество растворителя, как правило, значительно превышает количество растворенных веществ. Известны, однако, случаи ускорения реакций в присутствии очень малых количеств растворителя, например воды. В этом случае границы между явлением катализа и ускорением под действием растворителя стираются.

Реакция пара-орто-превращения водорода (переориентации ядерных спинов в молекуле  $H_2$ )



при низких температурах протекает за счет переориентации ядерных спинов в сильно неоднородном поле парамагнитных катализаторов: соединений переходных металлов  $Co_3O_4$ ,  $CuO$ ,  $Cr_2O_3$  и т. д. Катализаторами в этом случае могут быть и газы:  $O_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ . Относительно того, считать ли этот процесс химическим или физическим, общепринятая точка зрения отсутствует.

Столь же неопределенным в некоторых случаях является и положение о многократном участии катализатора в реакции. В особенности это относится к радикально-цепным, в том числе к гетерогенно-гомогенным реакциям. В литературе часто инициаторы радикальных реакций, участвующие в реакции однократно, называют катализаторами.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе (в большинстве случаев жидкой), катализ называют *гомогенным*. В этом случае катализатор равномерно распределен по реакционному объему в атомно- или молекулярно-дисперсном состоянии. К процессам гомогенного катализа относят многочисленные реакции гидратации, гидролиза, сульфирования, галогенирования, этерификации, конденсации и другие, ускоряемые кислотами или основаниями в жидкой фазе, а также жидкофазное окисление углеводородов в присутствии солей  $Co$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Cu$  и др.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, между которыми имеется граница раздела, катализ называют *гетерогенным*. Наиболее распространен случай, когда твердый катализатор

(контакт) ускоряет реакцию между газами или реакцию в растворе. Гетерогенно-каталитические процессы в промышленности используют шире, чем гомогенно-каталитические. К ним относят важнейшие промышленные реакции синтеза и окисления аммиака, окисления  $SO_2$  в  $SO_3$ , глубокого и парциального окисления органических соединений, получения водорода конверсией смеси  $CO + H_2O$  или  $CH_4 + H_2O$ , дегидрирования алканов в олефины и олефинов в диены, гидрирования жиров, крекинга и риформинга нефти, а также многие другие. Это учебное пособие посвящено проблемам гетерогенного катализа.

Промежуточное положение занимает *микроретерогенный катализ* коллоидными или полимерными частицами. К этому классу относят биохимические процессы в живых организмах, катализируемые органическими белковыми биокатализаторами – ферментами (энзимами).

*Гетерогенно-гомогенным катализом* называют процессы, начинающиеся (инициируемые) на поверхности твердого катализатора и далее продолжающиеся в газовой или жидкой фазе за счет вылета с поверхности активных промежуточных частиц. В этом случае катализатор инициирует начальное превращение реагента, а продолжение цепи происходит без его участия. Обычно это экзотермические радикально-цепные реакции. К таким процессам относится, например, окисление метана в  $C_2H_4$ ,  $CH_3OH$  или  $CH_2O$  под действием оксидных катализаторов. При низких температурах такие реакции протекают гетерогенно, при высоких – гомогенно, при средних – по гетерогенно-гомогенному механизму.

**Промоторы.** Промоторами, или активаторами, называют вещества, добавление которых к катализатору увеличивает его активность, селективность, устойчивость. Если промотор добавляют к катализатору в больших количествах, такой катализатор называют *смешанным*. Как правило, действие смешанных катализаторов неаддитивно, т.е. активность его нельзя представить как сумму активностей составляющих его компонентов. Если каждый из компонентов сложного катализатора повышает активность в смеси, говорят о синергизме действия компонентов катализатора. Границу между промотированными и смешанными катализаторами зачастую провести трудно. Обычно, если добавка составляет проценты и доли процентов, ее относят к промоторам. Большинство промышленных катализаторов являются промотированными. Например, железный катализатор синтеза аммиака содержит в качестве промоторов  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ , иногда также  $CaO$  в количестве нескольких процентов. Функции этих промоторов различны:  $Al_2O_3$  – структурообразующая добавка, увеличивающая удельную поверхность железа и препятствующая спеканию кристалликов железа;  $K_2O$  – активирующая добавка, повышающая активность каталитических центров железа или создающая новые активные центры.



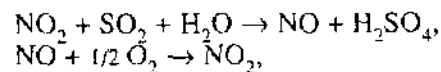
**Каталитические яды** (контактные яды) – это вещества, воздействие которых на катализатор приводит к уменьшению его активности или к полному подавлению каталитического действия. Каталитическими ядами во многих реакциях на металлических катализаторах являются, например, кислород и его соединения ( $H_2O$ ,  $CO$  и др.), а в синтезе аммиака – соединения серы ( $H_2S$ ,  $CS_2$ ). В реакциях органических соединений на твердых катализаторах их активность нередко снижается за счет образования углеродистой пленки на поверхности – так называемого кокса. Регенерацию катализатора в этом случае осуществляют периодической обработкой поверхности кислородом и выжиганием кокса.

Встречаются также случаи, когда одна и та же добавка к катализатору при одних концентрациях и температурах является промотором, а при других – каталитическим ядом. Такую добавку называют *модифицирующей добавкой*, а само явление – *модифицированием*.

**Носители.** В гетерогенном катализе часто применяют катализаторы на носителях. Носители – это вещества, сами по себе неактивные или малоактивные, нанесение на них катализатора значительно повышает его активность. В простейшем случае действие носителя заключается в увеличении поверхности работающего катализатора и в предохранении его от спекания. Поэтому в качестве носителя применяют твердые тела с высокоразвитой поверхностью – как искусственные (активные угли,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , алюмосиликаты,  $MgO$ ), так и естественные (природные глины, пемза, диатомит, асбест и др.). В некоторых случаях носитель способствует стабилизации определенной химической формы катализатора.

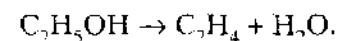
## 1.2. К ИСТОРИИ КАТАЛИЗА

**До XX века.** Биокаталитические процессы люди бессознательно использовали с глубокой древности. К таким процессам относят приготовление теста с помощью дрожжей, брожение виноградного или фруктового сока для получения вина, брожение молочных продуктов для получения простокваши и при сыроварении. В XVII–XVIII вв. были открыты некоторые реакции, протекающие при участии не только биологических, но и других катализаторов. В XVII в. появился камерный способ получения серной кислоты, а в 1793 г. М. Клеман и Х. Дезорм доказали каталитический механизм этого процесса, согласно которому оксиды азота участвуют в промежуточном взаимодействии с реагентами  $SO_2$  и  $O_2$ ,



таким образом, являясь гомогенными катализаторами. Клеман и Дезорм указали, что оксиды азота – «только орудие для полного окисления серной кислоты», и отметили два важных принципа катализа: нестехиометричность и цикличность действия оксидов азота. В 1782 г. К. Шеёле открыл этерификацию карбоновых кислот спиртами в присутствии малых количеств минеральных кислот.

Первую гетерогенно-каталитическую реакцию наблюдал, по-видимому, Дж. Пристли в 1778 г. Пропуская пары этилового спирта через горячую глиняную курительную трубку, он обнаружил разложение спирта на этилен и воду.



В начале XIX в. появились работы по катализу и в России. Петербургский академик К.С. Кирхгоф в 1811 г. описал и разработал превращение крахмала в сахар при нагреве с разбавленной  $H_2SO_4$ . Было показано, что серная кислота, вызывающая реакцию, в конце процесса остается неизменной. Кроме того, Кирхгоф впервые осуществил и ферментативное превращение крахмала в сахар в лабораторных условиях.

В то же время было открыто каталитическое действие платины – главного катализатора для огромного числа реакций. Л. Тенар в 1813 г. наблюдал разложение аммиака в присутствии ряда металлов. Применив количественные методы анализа, он установил влияние природы металла на протекание реакции. Сильнее всего разлагало  $NH_3$  на  $N_2$  и  $H_2$  железо, затем шли  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$  и  $Pt$ . Было показано, что металлы, ускоряющие процесс, не изменяют своего веса (масса), однако их физические свойства меняются. Э. Дэви в 1817 г. показал, что тонко раздробленная платина (чернь) способствует окислению этилового спирта. Г. Дэви в том же году изучил способность платиновых проволок и платиновой фольги вызывать реакцию кислорода с  $CO$ ,  $H_2CN$ , спиртом, эфиром и нефтью. Эти работы, по существу, положили начало исследованиям поверхностного горения. В 1822 г. И.В. Дёберейнер открыл окисление  $H_2$  на платиновой губке уже на холоду и предложил «огниво Дёберейнера», используемое для зажигания. Оно основано на способности губчатой платины воспламенять струю водорода, направленную в воздухе на ее поверхность.

В 1830-х годах были сделаны важные обобщения. В 1833 г. М. Фарадей показал, что контактное действие ряда веществ связано с их химическими и физическими свойствами, причем эти вещества не обязательно должны вступать в химическое взаимодействие с реагентами. В 1833–1834 гг. Э. Митчерлих предложил термин «контактные реакции» для характеристики большой группы явлений ускорения под действием ме-

таллов, расщепления крахмала кислотами и ферментами, разложения спирта на этилен и воду. В 1835 г. Я. Берцелиус обобщил данные о большом количестве известных к тому времени реакций, протекающих под влиянием «контактов», и предложил называть это явление катализом, а неизвестную причину, вызывающую катализ, каталитической силой. Берцелиус отметил, что каталитическая сила отлична от силы химического средства, но (в общем справедливо) указал на то, что она действует подобно температуре.

Хотя сам Берцелиус не придавал какого-то мистического значения малоизученной каталитической силе, это понятие вызвало неожиданно большую дискуссию, что в итоге принесло пользу науке. Критикуя понятие «каталитическая сила», Ю. Либих в 1839 г. предложил свою теорию катализа, согласно которой активные тела – металлы, оксиды и ферменты – действуют как носители «усиленного движения составных частей»; в результате соприкосновения с ними происходит перенос колебаний атомов твердого тела на реагенты, вызывая их разложение. В России в 1852 г. А.И. Ходнев, также критикуя каталитическую силу Берцелиуса, объяснил протекание каталитических реакций последовательными превращениями с образованием промежуточных соединений, которые можно выделить.

В 1838 г. Р. Кюльман открыл окисление аммиака в оксиды азота на платине. Эта реакция стала основой промышленного способа получения азотной кислоты, но гораздо позже, лишь после того, как был открыт каталитический способ получения  $\text{NH}_3$ .

Во второй половине XIX в. число работ по катализу быстро росло. Началось промышленное осуществление каталитических реакций. В 1875 г. К. Винклер решил проблему каталитического окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  воздухом в присутствии Pt-катализаторов. Это положило начало контактному способу получения серной кислоты, давшему импульс для развития многих отраслей химической промышленности.

**XX век.** В конце XIX – начале XX в. благодаря работам Я. Вант-Гоффа, С. Аррениуса, В. Оствальда физическая химия сформировалась как наука. Был осуществлен решительный переход в сторону количественных кинетических исследований, измерений скорости химических, в том числе и каталитических, реакций, а также в сторону атомно-молекулярных представлений. Обобщение данных по катализу на основании химической кинетики и термодинамики сделал Оствальд. В 1884–1909 гг. он выполнил ряд работ по катализу, разработал каталитический метод окисления аммиака, ставший основой промышленного способа получения азотной кислоты, установил пропорциональность между скоростью гомогенно-каталитической реакции и количеством катализатора, дал четкое определение катализатора как «вещества, которое, не участвуя в конечных продуктах реак-

ции, изменяет ее скорость», рассмотрел взаимоотношения катализа с термодинамикой. Работы В. Оствальда были отмечены в 1909 г. Нобелевской премией по химии – первой из Нобелевских премий по катализу.

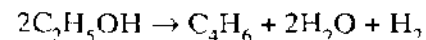
В 1912 г. Нобелевской премии за работы в области катализа был удостоен также П. Сабатье, открывший замечательные каталитические свойства никеля в реакциях гидрирования. Это способствовало широкому распространению каталитических методов в органической химии и промышленности. В своей книге «Катализ в органической химии» (1913 г.) Сабатье подверг критике оствальдовское определение катализа. По его мнению, механизм катализа заключается в образовании и распаде нестойких промежуточных соединений реагентов с катализатором. Соответственно катализатором является вещество, способное вступать в подобное химическое взаимодействие с реагирующими веществами.

Крупнейшим ученым, оказавшим огромное влияние на развитие промышленного катализа, был русский ученый В.Н. Ипатьев. В 1901 г. он сконструировал простую аппаратуру для проведения каталитических реакций под высоким давлением («бомба Ипатьева»), которая легла в основу всех современных установок, работающих под повышенным давлением (синтез аммиака, синтез метанола, гидрирование и т. д.). Ипатьев занимал видные посты в руководстве химической промышленностью СССР после Октябрьской революции, но в 1930 г. был вынужден эмигрировать в США, где прожил 22 года. Практически с нуля он организовал в Чикаго свою лабораторию (сейчас – лаборатория катализа и высоких давлений им. В.Н. Ипатьева) и создал ряд важнейших каталитических процессов нефтепереработки, таких, как алкилирование, гидрокрекинг, изомеризация. Другой российский эмигрант, недавно скончавшийся В.П. Хэнзел, ученик В.Н. Ипатьева, предложил важнейший процесс нефтепереработки – каталитический риформинг.

Важнейшим достижением промышленного катализа было также создание Ф. Габером (Нобелевская премия 1918 г.) промышленного метода получения аммиака. По этому методу синтез аммиака осуществляют при высоком давлении (200–1000 атм) на железных катализаторах. Аппаратуру высокого давления разработал инженер К. Бош (Нобелевская премия 1931 г.).

Каталитическое дегидрирование, изомеризация и другие реакции углеводородов были детально изучены в работах Н.Д. Зелинского и его учеников.

С.В. Лебедев в 1930 г. впервые в мире разработал метод получения синтетического каучука (СК). Первая стадия этого метода – получение бутадиена из спирта



на смешанном оксидном катализаторе, вторая стадия – полимеризация  $\text{C}_4\text{H}_6$  на натрия. По методу Лебедева в СССР длительное время работали заводы СК.

В середине XX в. в теории катализа большое внимание уделялось применению атомно-молекулярных представлений. Основопологающие работы в развитии этих представлений были выполнены И. Ленгмюром (Нобелевская премия 1932 г.). Ленгмюр рассматривал поверхность как совокупность активных центров – атомов, каждый из которых может адсорбировать одну молекулу или атом. В каталитической реакции участвуют молекулы такого адсорбционного монослоя. Скорость каталитической реакции определяется концентрацией этих молекул на поверхности, последняя определяется концентрацией в газовой фазе. «Ленгмюровская кинетика» лежала в основе всех последующих работ по кинетике гетерогенно-каталитических реакций. В дальнейшем было открыто, что атомы поверхности неоднородны по своим энергетическим и каталитическим свойствам. Х.С. Тейлор (1929 г.) предположил, что катализ протекает на «активных центрах» поверхности катализатора. Ими могут быть, например, «пики» – атомы, выступающие над плоскостью (рис. 1.1).

В середине XX в. было много дискуссий по механизму катализа. Советские ученые выдвинули ряд концепций, которые длительное время цитировались и обсуждались во всем мире. Остановимся на некоторых из них более подробно.

В 1928 г. Н.Н. Семенов открыл разветвленные цепные реакции. Созданная им теория цепных реакций оказала огромное влияние на развитие многих отраслей физики и химии. В 1956 г. за создание теории цепных реакций он был удостоен совместно с С.Н. Хиншелвудом Нобелевской премии по химии. Хиншелвуду, в частности, принадлежит определение катализатора как вещества, снижающего энергию активации. Для большинства каталитических реакций это, действительно, так. Однако катализатор не просто снижает энергию активации, но переводит ее на другой маршрут. Поэтому определение Хиншелвуда является, скорее, формальной констатацией.

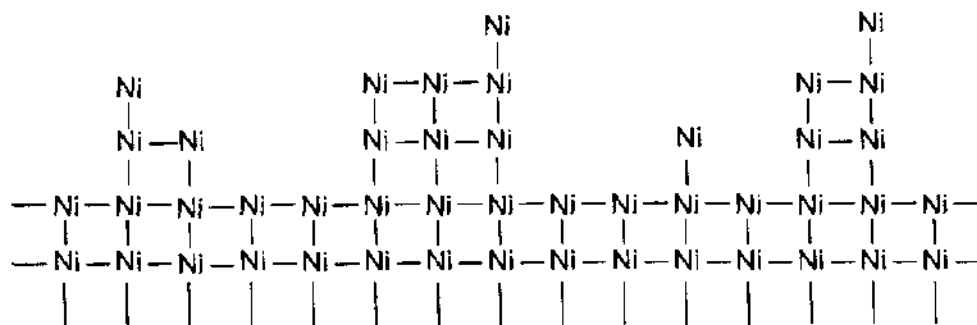
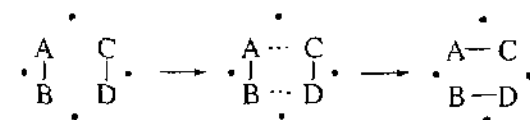


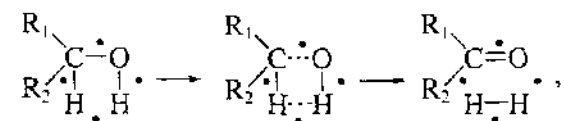
Рис. 1.1. Схема «активных центров» по Х.С. Тейлору

В 1954 г. Н.Н. Семенов совместно с В.В. Воеводским и Ф.Ф. Волькенштейном предложил радикально-цепную теорию катализа, согласно которой на поверхности катализатора протекают последовательные превращения свободных радикалов. Активные центры поверхности также могут иметь свободнорадикальный одноэлектронный характер.

В 1929 г. крупнейший советский ученый А.А. Баландин, ученик Н.Д. Зелинского, предложил мультиплетную теорию катализа. В основе этой теории лежал принцип геометрического соответствия, согласно которому на поверхности катализатора можно выделить адсорбционный комплекс «мультиплет» – группы атомов, соприкасающихся с реагирующими молекулами. Наиболее распространены, по Баландину, реакции «дублетного» типа. Для осуществления дублетной реакции  $AB + CD \rightarrow AC + BD$  нужно, чтобы реагирующие атомы А, В, С и D соприкасались с атомами поверхности катализатора (\*), как изображено на следующей схеме:



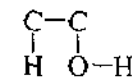
Для такого соприкосновения необходимо соответствие между атомными расстояниями в реагирующих молекулах и в катализаторе. При больших или меньших значениях параметра решетки реакция не пойдет. Например, дегидрирование спиртов протекает по дублетной схеме:



причем на катализаторе адсорбируется атомная группировка



В то же время для дегидратации спиртов, согласно мультиплетной теории, при адсорбции требуется другая группировка:



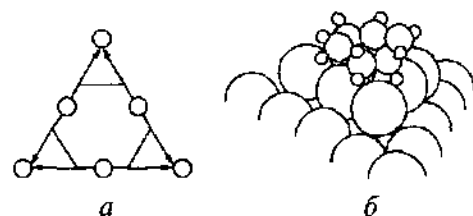
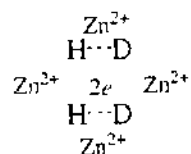


Рис. 1.2. Секстетная модель дегидрирования циклогексана на металлах по А.А. Баландину

Межатомные расстояния в связи С—С равны 0.143 нм, а в связи С—О — 0.154 нм. Поэтому в определенных пределах увеличение параметра кристаллической решетки должно способствовать дегидратации, а уменьшение параметра решетки — дегидрированию спиртов.

Для  $H_2$ - $D_2$ -обмена на ZnO была предложена дублетная схема, учитывающая дефектную структуру ZnO:



Большинство работ Баландина и его учеников по механизму каталитических реакций посвящено «секстетному» механизму гидрирования бензола и его производных и дегидрирования циклогексана. В активный центр входят шесть атомов металла — секстет. На рис. 1.2 приведена схема наложения шестичленной молекулы на грань базопинакоида гексагональной решетки (А3) металла (а) или на грань октаэдра гранецентрированной решетки (А1) металла (б). В соответствии с расстояниями между атомами в шестичленных циклах активными катализаторами, согласно этой схеме, должны быть металлы с расстояниями между атомами 0.248–0.277 нм. Это подтвердилось на опыте.

В дальнейшем (1956 г.) Баландин дополнил мультиплетную теорию принципом энергетического соответствия, в согласии с которым каталитическая активность определяется не только геометрией, но и энергетикой промежуточного взаимодействия. Очень прочносвязанные с катализатором и очень слабосвязанные молекулы не участвуют в катализе. Максимум каталитической активности достигается для среднесвязанных молекул. Были построены так называемые вулканообразные кривые (рис. 1.3) зависимости каталитической активности от энергии связи реагентов с катализатором, которые использовали для подбора наиболее активных катализаторов.

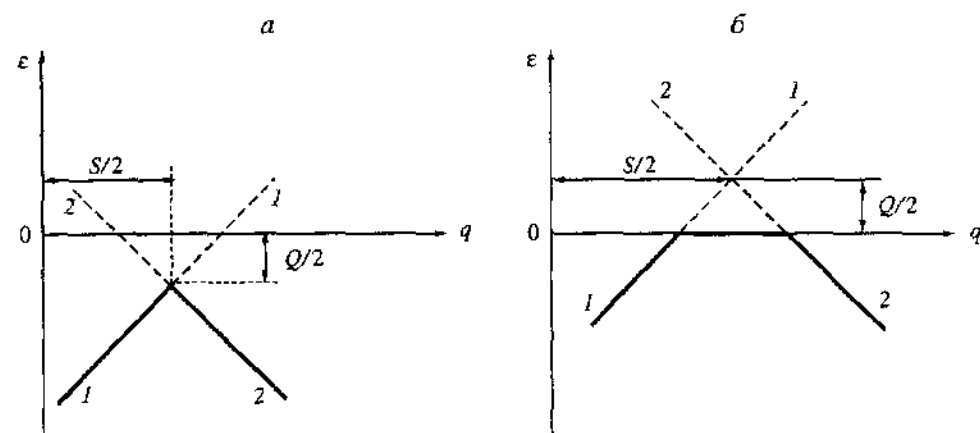


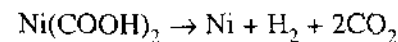
Рис. 1.3. Вулканообразные кривые по А.А. Баландину: изменение энергии активации ( $\epsilon$ ) эндотермической (а) и экзотермической (б) реакций в зависимости от величины адсорбционного потенциала ( $q$ )

$S$  — сумма энергий реагирующих связей,  $Q$  — тепловой эффект реакции. 1-1 — энергия  $\epsilon_1$  образования мультиплетного комплекса, 2-2 — энергия  $\epsilon_2$  превращения мультиплетного комплекса с образованием продуктов и регенерацией катализатора.

Сплошные линии 1-2 — путь реакции

С точки зрения современной науки принцип энергетического соответствия в общем виде остается справедливым, хотя конкретное его применение сильно изменилось (см. разд. 8.3). Что касается геометрического соответствия, реальная геометрия поверхностного взаимодействия оказалась совсем другой. Она будет рассмотрена нами позже. В этой части мультиплетная теория имеет лишь историческое значение.

Другой крупный советский ученый, С.З. Рогинский, в 1938 г. создал первую теорию приготовления катализаторов — теорию пересыщения, согласно которой для получения активного катализатора важно высокое пересыщение реакции, определяющей приготовление катализатора. Иными словами, необходимо готовить катализатор в условиях удаления от равновесия. Например, для приготовления Ni-катализатора гидрирования методом разложения формиата Ni



выгодно, чтобы реакция протекала в условиях постоянной откачки продуктов —  $H_2$  и  $CO_2$ . В таких условиях на поверхности Ni создаются наиболее активные центры гидрирования. Созданные при приготовлении катализатора пересыщения и соответственно активные центры не всегда устойчивы в условиях катализа. Введение примесей (промоторы, модификаторы) в

катализатор позволяет стабилизировать активные центры. Химические примеси, активирующие катализатор, Рогинский также относил к активным центрам.

Рогинский последовательно стоял на позициях неоднородности поверхностей катализаторов, близких к позициям упомянутой выше теории активных центров Тейлора. Он разработал теорию кинетики адсорбционных и каталитических процессов на неоднородной поверхности и ряд методов экспериментального доказательства неоднородности поверхности.

В 1950-х годах теории пересыщения и неоднородной поверхности были подвергнуты критике в работах Г.К. Борескова. Указывалось, в частности, что активные неравновесные структуры неустойчивы в условиях катализа, различия в их свойствах стремятся нивелироваться, а катализатор – принять устойчивое состояние, определяемое термодинамикой. По мнению Борескова, химический состав – это основное, что определяет активность катализатора. Удельная каталитическая активность (УКА), т.е. активность, отнесенная к 1 м<sup>2</sup> катализатора одного и того же химического состава, постоянна независимо от метода приготовления катализатора (правило постоянства удельной каталитической активности Борескова).

Дальнейшее развитие науки и накопление большого количества экспериментальных данных показало, что обе крайние точки зрения сильно преувеличивают действительное положение вещей. В некоторых случаях в условиях катализа, особенно когда перерабатываются большие количества вещества, поверхность катализатора приходит не столько в равновесное, сколько в стационарное состояние с более или менее постоянными свойствами центров на его поверхности. Другой крайний случай – постоянство активности граней монокристаллов металлов, очищенных в сверхвысоком вакууме. Разные грани металла одинакового состава имеют разную активность.

Большое влияние метода приготовления на активность некоторых катализаторов свидетельствует о существовании активных центров, иначе говоря, о неоднородности поверхности. Конкретные схемы строения активных центров ряда катализаторов будут рассмотрены нами далее.

Г.К. Боресков был также выдающимся организатором науки. В 1958 г. он создал самый большой в мире Институт катализа в Новосибирске, в котором проводятся как фундаментальные, так и прикладные работы по важнейшим проблемам катализа.

### 1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ ПО МЕХАНИЗМУ И ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРОВ

Механизм действия разных твердых катализаторов различен. Единой теории подбора катализаторов (предвидения каталитического действия веществ) пока не существует. Как в катализе, так и в некаталитической кинетике в большинстве случаев не удается предвычислить каталитическую активность (реакционную способность) из-за незнания констант элементарных стадий. И там, и здесь для практических целей пользуются различными корреляциями каталитической активности или реакционной способности с химическими или физическими свойствами вещества. В катализе наиболее плодотворны представления, учитывающие химическое соответствие катализатора и катализируемой реакции.

Положение элемента в Периодической системе, т.е. строение электронных оболочек атомов и ионов, в конечном счете определяет все основные химические и ряд физических свойств вещества. Поэтому сопоставление каталитической активности твердых тел с положением в Периодической системе элементов, их образующих, привело к выявлению ряда закономерностей подбора катализаторов.

Для общей ориентации в подборе катализаторов полезна классификация каталитических процессов по механизму действия катализаторов. Согласно Рогинскому, каталитические реакции можно разделить на два больших класса: окислительно-восстановительные (одноэлектронные) и кислотно-основные (ионные).

К первому классу относят процессы, связанные с переходом электронов: окисление, восстановление, гидрирование, дегидрирование, разложение кислородсодержащих соединений типа  $H_2O_2$ ,  $N_2O$ ,  $KClO_4$ . Типичными катализаторами для них являются металлы и полупроводники, т.е. вещества, обладающие подвижными и легко возбуждаемыми электронами (или дырками). Наиболее широко распространенными катализаторами этого класса являются переходные металлы, особенно металлы VIII группы (Pt, Pd, Rh, Ru, Fe, Co, Ni) и Ib группы (Cu, Ag, Au); соединения переходных металлов: простые оксиды ( $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ), смешанные оксиды, шпинели ( $Fe_3O_4$ ,  $CuCr_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$ ), перовскиты ( $CaTiO_3$ ,  $NaNbO_3$ ,  $NiLaO_3$  и др.), сульфиды ( $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $NiS$ ,  $Co_9S_8$ ), а также некоторые полупроводники, не имеющие в своем составе переходных элементов ( $ZnO$ ,  $ZnS$ ).

Ко второму классу причисляют реакции кислотно-основного взаимодействия: каталитический крекинг, гидратация, дегидратация, гидролиз, многие реакции изомеризации, полимеризации, конденсации органических веществ. Типичными катализаторами этого класса являются твердые тела,

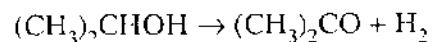
обладающие кислотными (аморфные и синтетические алюмосиликаты,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ , сверхкислоты: высококремнистые цеолиты, гетерополикислоты) и основными ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ) свойствами. Чаще всего это ионные кристаллы-диэлектрики или аморфные непроводящие твердые вещества.

Этой классификации, в общем, соответствует разделение гомогенных реакций в органической химии по механизму элементарного акта на гомолитические и гетеролитические. В элементарном акте гомолитической реакции происходит разделение электронов двухэлектронной пары, образующей химическую ковалентную связь А—В. В гетеролитических реакциях образование и разрушение химических связей протекают без разделения пары электронов. Например, для молекулы воды гомолитический разрыв связи О—Н приводит к образованию свободных радикалов:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$ , а гетеролитический — к образованию протона и гидроксил-иона:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Металлы и полупроводники могут поставлять электроны, необходимые для гомолитического разрыва связи и протекания реакции, по окислительно-восстановительному пути. Твердые тела, атомы на поверхности которых могут быть донорами (основания) или акцепторами (кислоты) электронной пары, взаимодействуют с реагентами по гетеролитическому (донорно-акцепторному) механизму и ускоряют кислотно-основные реакции.

В отдельный, третий, класс следует выделить катализ координационными соединениями. Координационная связь — это донорно-акцепторная связь, реализующаяся в комплексных соединениях. Число связей ( $n$ ), которые центральный (металлический) атом М образует с другими атомами или группами — лигандами L — в комплексе  $\text{ML}_n$ , превышает формальную валентность металла М. Координационную связь способны образовывать атомы как непереходных (Al), так и переходных элементов, но наиболее характерна она для переходных элементов. Это объясняется наличием у переходных металлов большого числа  $d$ -орбиталей разной симметрии, большей диффузностью  $d$ -орбиталей по сравнению с  $s, p$ -орбиталями, а также наличием значительного числа состояний с разной степенью окисления (например, для молибдена —  $\text{Mo}^0$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ ), сравнительно мало различающихся по энергии и обладающих легкостью электронных переходов. Энергия координационной связи, как правило, ниже, чем энергия ковалентной связи. Это обстоятельство облегчает образование и участие координационно связанных соединений в каталитических реакциях. Катализ координационными соединениями распространен при низкой температуре, что характерно, в частности, для гомогенного катализа. Из числа гетерогенно-каталитических реакций, протекающих по координационному механизму, не осложненному электронными переходами, можно отметить полимеризацию олефинов по Циглеру—Натте на твердом

$\text{TiCl}_3$ , однако участие  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в иницировании этого процесса указывает на возможные гомолитические стадии процесса.

Действительные закономерности подбора катализаторов зачастую являются более сложными. Одна и та же реакция в разных условиях и на разных катализаторах может протекать по окислительно-восстановительному (гомолитическому) и по кислотно-основному (гетеролитическому) механизмам. Например, дегидрирование изопропилового спирта

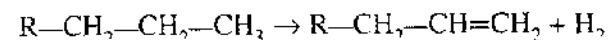


катализируется металлами и полупроводниками. В такой реакции участвуют электроны и дырки твердого тела с гомолитическим разрывом связей С—Н и О—Н. Однако катализаторами этой реакции являются также твердые основания:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , на которых разрыв связей С—Н и О—Н происходит гетеролитическим путем.

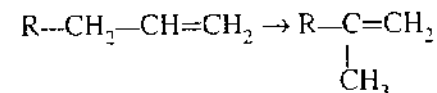
Известно, что неполное окисление олефинов в кислоты ускоряется электропроводящими оксидами  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$ . Но оксиды должны обладать и слабыми кислотными свойствами с целью облегчить десорбцию продукта реакции — кислоты.

В сложных каталитических реакциях желательно обеспечить высокие скорости всех стадий реакций. Эта задача достигается на полифункциональных многокомпонентных катализаторах. Реакция каталитического риформинга состоит из двух основных стадий:

дегидрирования алкана (парафина) в олефин



и скелетной изомеризации последнего в изоолефин



При этом используют бифункциональный катализатор  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . На платине протекает реакция дегидрирования, а  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с кислотными свойствами ускоряет изомеризацию.

Каталитическая активность твердого тела определяется большим количеством факторов. Каждый из этих факторов может коррелировать с тем или иным свойством твердого тела. Поэтому истинные связи каталитической активности со свойствами твердого тела обычно завуалированы другими, часто побочными факторами. Очень редко наблюдается функциональная связь активности с определенным свойством.

## 1.4. КАТАЛИЗ И ТЕРМОДИНАМИКА

Все каталитические процессы в термодинамическом отношении – самопроизвольные процессы, т.е. сопровождаются уменьшением свободной энергии  $\Delta G$ . Катализатор не сдвигает положения равновесия химической реакции, если не считать возможности косвенного влияния катализатора на коэффициенты активности реагирующих веществ в растворах или при высоком давлении в газовой фазе. Вблизи от равновесия реакции



катализатор ускоряет прямую реакцию  $A \rightarrow B$  и обратную реакцию  $B \rightarrow A$  в равной степени.

Константа равновесия ( $K$ ) при данной температуре однозначно определяется изменением свободной энергии  $\Delta G$

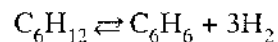
$$\Delta G = RT \ln K. \quad (1.1)$$

В соответствии с законом действующих масс константа равновесия реакции  $K$  равна отношению констант скорости прямой реакции ( $k_A$ ) и обратной реакции ( $k_B$ )

$$K = k_A/k_B. \quad (1.2)$$

Отсюда следует, что, если катализатор увеличивает константу скорости прямой реакции  $k_A$ , он в такой же степени увеличит константу  $k_B$  обратной реакции.

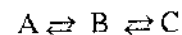
На практике для прямой и обратной реакций часто применяют разные катализаторы. Так, каталитическое дегидрирование циклогексана и обратная ему реакция гидрирования бензола



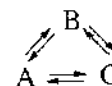
протекают с близкими скоростями при  $\sim 250$  °C на одном и том же катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Гидрирование бензола в циклогексан при 200 °C практически необратимо, а при 300 °C циклогексан почти полностью дегидрируется в бензол. Поэтому гидрирование бензола осуществляют при более низких температурах (100–200 °C) на Ni-катализаторе, а дегидрирование – при более высокой температуре (350–400 °C) на другом катализаторе – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. в условиях, когда можно обеспечить полное превращение в желательном направлении.

Наряду с классической термодинамикой, к объяснению явлений катализа применяли также термодинамику необратимых процессов. Приведем здесь лишь конечный результат. Принцип микроскопической обратимости в применении к кинетике и катализу приводит к принципу детального рав-

новесия, согласно которому частота любого прямого молекулярного процесса должна компенсироваться частотой соответствующего обратного процесса. Отсюда следует, что в последовательной реакции



частоты переходов  $A \rightarrow B$  и  $B \rightarrow A$ , а также  $B \rightarrow C$  и  $C \rightarrow B$  должны быть одинаковы и равновесие в суммарной реакции  $A \leftrightarrow C$  не может быть осуществлено, например, циклическим способом



Поэтому природа промежуточных веществ в прямой и обратной реакциях должна быть одинаковой.

Конфигурация активных центров катализатора, а также комплексов активных центров с реагентами для прямой и обратной реакций также должна быть одинаковой.

## 2.1. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ КАТАЛИЗА

Гетерогенно-каталитическую реакцию можно разбить на следующие основные стадии: диффузия компонентов к катализатору; адсорбция; собственно каталитическая реакция (химические превращения на поверхности, обычно несколько стадий); десорбция и обратная диффузия продуктов реакции.

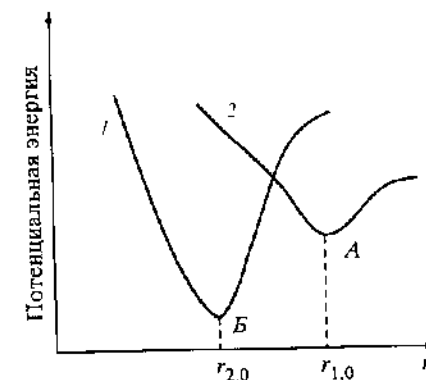
Большое количество катализаторов представляет собой гранулы, состоящие из порошков, или пористые тела. В этом случае важно доставить реагенты к поверхности. Различают *кинетическую область* протекания катализа, в которой скорость реакции определяется непосредственно химическими превращениями на поверхности; *область внешней диффузии*, когда реакцию лимитирует подвод реагентов из газа или жидкости к наружной поверхности или отвод их от наружной поверхности катализаторов; *область внутренней диффузии*, когда лимитирующей стадией является перенос вещества в порах внутри зерна катализатора.

*Адсорбцией* называют повышение концентрации молекул, атомов или ионов вблизи поверхности твердого тела. Адсорбируемое вещество называют *адсорбатом*, а твердое тело, на котором протекает адсорбция, – *адсорбентом*. Адсорбция реагирующих веществ и соответственно десорбция являются необходимыми стадиями в подавляющем большинстве каталитических процессов. В таких процессах по крайней мере один из реагентов должен быть связан с поверхностью, т.е. адсорбирован.

## 2.2. ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

**Критерии физической и химической адсорбции.** Различают физическую и химическую адсорбцию. При *физической адсорбции* атомы или молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, а силы, ответственные за адсорбцию, аналогичны ван-дер-ваальсовым силам в реальных газах. При

Рис. 2.1. Потенциальные кривые для физической адсорбции (1) и хемосорбции (2)



*химической адсорбции* адсорбируемая молекула образует химическое соединение с твердым телом, обычно с атомами поверхности. При этом возникают ковалентная, ионная или координационная связи. На рис. 2.1 изображены две потенциальные кривые, соответствующие двум видам взаимодействия. Кривая 1 с минимумом A характеризует ван-дер-ваальсову физическую адсорбцию, а кривая 2 с более глубоким минимумом B – химическую адсорбцию. Равновесное расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии, в случае физической адсорбции ( $r_1$ ) всегда больше, чем при химической адсорбции ( $r_2$ ). Кривые 1 и 2 разделены потенциальным барьером, т.е. переход от физической к химической адсорбции, как правило, требует энергии активации.

Критерии различия физической и химической адсорбции не всегда четкие. Рассмотрим некоторые из них.

1. *Теплота адсорбции.* Разделение физической и химической адсорбции по диапазону теплот адсорбции. Малые теплоты (2–6 ккал/моль для простых молекул, 10–20 ккал/моль для сложных молекул) соответствуют физической адсорбции, большие теплоты (20–100 ккал/моль) – химической адсорбции. Этот наилучший критерий трудно применять, когда теплоты находятся на границе (10–20 ккал/моль). Теплоты химической адсорбции могут быть малы, если при адсорбции происходит диссоциация молекулы.

2. *Скорость адсорбции.* Считается, что физическая адсорбция происходит быстро, без энергии активации, а химическая адсорбция – медленно, с энергией активации. Однако известно, что химическая адсорбция кислорода и водорода на чистых металлах протекает при температуре жидкого азота практически мгновенно. Но физическая адсорбция на пористых телах может быть медленной вследствие медленности диффузии в порах.

3. *Температурный интервал адсорбции.* Чаще всего физическая адсорбция происходит вблизи точки кипения адсорбата, а химическая адсорбция – при более высоких температурах. Однако и этот критерий трудно



применять для высокопористых тел. Капиллярная конденсация в порах происходит при значительно более высоких температурах, чем физическая адсорбция на плоской поверхности.

4. *Обратимость физической и необратимость химической адсорбции.* При высокой температуре химическая адсорбция тоже бывает обратимой.

5. *Сохранение при физической адсорбции молекулами адсорбата своей индивидуальности в отличие от химической адсорбции.* Но в таких типичных случаях химической адсорбции, как образование координационной и водородной связей, молекулы также сохраняют свою индивидуальность.

Существуют и другие критерии. Например, о наличии химической адсорбции можно судить по эффекту заряжения поверхности при адсорбции и по спектрам адсорбированных молекул. Очевидно, что лишь использование нескольких критериев позволяет отнести адсорбцию к физической или химической.

**Термодинамика физической адсорбции.** Основы термодинамики адсорбции были созданы Дж. У. Гиббсом в конце XIX в. По Гиббсу, вблизи поверхности раздела фаз в равновесной двухфазной системе изменяются локальные свойства фаз. Изменение свободной энергии Гиббса ( $G$ ) двухфазной системы может быть записано в виде:

$$dG^\alpha = S^\alpha dT + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha, \quad (2.1)$$

где  $S$  – энтропия системы;  $\alpha$  – индекс поверхностной фазы;  $T$  – температура;  $\sigma$  – межфазное поверхностное натяжение;  $s$  – площадь поверхности раздела;  $\mu_i$  и  $n_i$  – соответственно химический потенциал и число молей  $i$ -го компонента.

После интегрирования уравнения (2.1) по экстенсивным параметрам и последующего дифференцирования по интенсивным параметрам, не зависящим от массы вещества системы, получают уравнение адсорбции Гиббса

$$d\sigma = -\sum_i (n_i^\alpha/s) d\mu_i = \sum_i a_i d\mu_i, \quad (2.2)$$

где  $a_i = n_i^\alpha/s = [n_i^0 - (n_i^A + n_i^B)]$  – избыточная адсорбция по Гиббсу, отнесенная к единице площади ( $s$ ) поверхности, разделяющей фазы А и В.

В случае однокомпонентной газовой фазы, которую можно рассматривать как идеальный газ, при  $T = \text{const}$  уравнение Гиббса имеет вид:

$$d\sigma = -ad\mu = RT \ln p. \quad (2.3)$$

Отсюда следует, что при физической адсорбции на инертной поверхности адсорбция определяется давлением адсорбата (или концентрацией в растворе). Допущение об инертности поверхности не позволяет применить уравнение Гиббса к химической адсорбции, катализу, набухающему адсорбату и т.д. Трудности существуют также в применении уравнения Гиббса к

искривленной поверхности. А.И. Русанов строго обосновал применимость уравнения (2.3) к искривленному поверхностному слою.

Величину адсорбции ( $a$ ) из газовой фазы (в микромоль/ $m^2$ ) измеряют объемным (волюмометрическим) или весовым (гравиметрическим) методом. В первом случае любым методом определяют изменение концентрации (давления)  $i$ -го компонента (адсорбата) в связанном с адсорбентом объеме газа или жидкости. Во втором случае непосредственно находят количество адсорбата на границе раздела с адсорбентом. Длительное время для измерения адсорбции на порошкообразных адсорбентах использовали пружинные кварцевые весы Мак-Бэна (рис. 2.2). Сейчас для этой цели разработаны различные автоматизированные микровесы, позволяющие измерять адсорбцию даже на гранях монокристаллов.

В соответствии с уравнением (2.3) равновесная адсорбция  $a$  определяется парциальным давлением адсорбата  $p$  (или концентрацией  $c$ ) и температурой  $T$ . Для упрощения исследуют обычно три частных случая для постоянного значения одного из параметров  $a$ ,  $p$  (или  $c$ ),  $T$ .

$$a = f(p)_T \text{ или } a = f(c)_T - \text{изотерма адсорбции,} \quad (2.4)$$

$$a = f'(T)_p \text{ или } a = f'(T)_c - \text{изобара адсорбции,} \quad (2.5)$$

$$p = f''(T)_a \text{ или } c = f''(T)_a - \text{изостера адсорбции.} \quad (2.6)$$

При очень малых заполнениях поверхности адсорбция пропорциональна давлению (концентрации) адсорбата и изотерма адсорбции описывается уравнением Генри

$$a = K_H p \text{ или } a = K_H c, \quad (2.7)$$

где  $K_H$  – коэффициент Генри. Уравнение Генри нетрудно вывести из уравнения Гиббса (2.2). При очень малых заполнениях можно использовать уравнение состояния идеального адсорбированного газа  $p\omega = RT$ , где  $p$  – двумерное давление, а  $\omega$  – площадь, занимаемая одним молекулом вещества. Положив  $d\sigma = -dp$  и используя уравнения (2.3), получим уравнение (2.7). Для больших заполнений уравнение Генри невыполнимо.

В 1906 г. Г. Фрейндлих предложил изотерму

$$a = Kp^n, \quad (2.8)$$

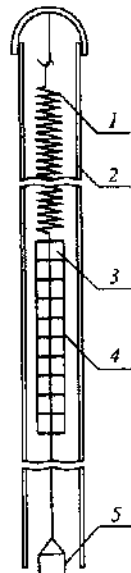


Рис. 2.2. Пружинные адсорбционные весы Мак-Бэна

1 – кварцевая пружина, 2 – стеклянный сосуд, 3 – кварцевая витя, 4 – измерительная шкала, 5 – чашечка с адсорбентом

где  $K$  и  $n$  – константы (изотерма Фрейндлиха). Уравнением Фрейндлиха часто пользуются как интерполяционной формулой. При больших давлениях уравнение (2.8) явно неприменимо, так как приводит к неограниченному росту  $a$ .

Строгую теорию изотерм адсорбции создал И. Ленгмюр в 1914–1918 гг. По модели Ленгмюра все атомы поверхности имеют энергетически одинаковые адсорбционные центры, т.е. рассматривается однородная поверхность. На одном центре адсорбируется одна молекула адсорбата и при заполнении всех центров образуется один монослой. Взаимодействием между соседними адсорбированными молекулами в теории пренебрегают. При адсорбционном равновесии скорость адсорбции равна скорости десорбции. Скорость адсорбции пропорциональна парциальному давлению  $p$  (или концентрации  $c$ ) адсорбирующегося вещества и доле свободной поверхности  $(1 - \theta)$ , а скорость десорбции пропорциональна только доле (от монослоя) заполнения поверхности  $\theta$ . При равновесии эти скорости равны:

$$k_a p(1 - \theta) = k_d \theta, \quad (2.9)$$

где  $k_a$  и  $k_d$  – константы скорости адсорбции и десорбции соответственно,  $\theta = a/a_m$  ( $a_m$  – максимальная адсорбция). Отсюда получается уравнение Ленгмюра

$$a = a_m \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{или} \quad a = a_m \frac{bc}{1 + bc}, \quad (2.10)$$

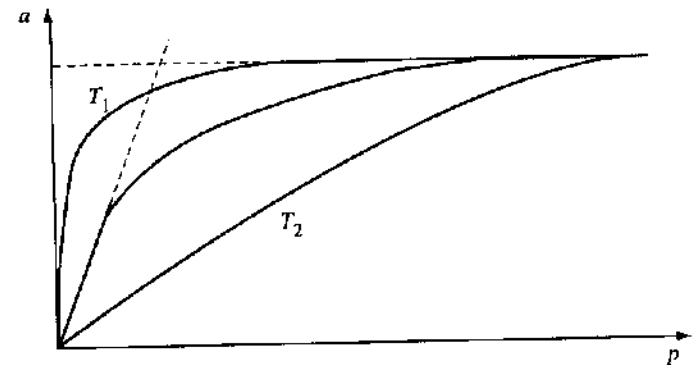


Рис. 2.3. Общий вид изотерм адсорбции Ленгмюра при разных температурах ( $T_2 > T_1$ ) на одном и том же адсорбенте

$a$  – адсорбция,  $p$  – давление

где  $b = k_a/k_d = K_p^{-1}$  – адсорбционный коэффициент. Легко убедиться (рис. 2.3), что при больших давлениях  $bp \gg 1$  и  $a = a_m$ , т.е. адсорбция не зависит от давления и достигает насыщения. При очень малых давлениях  $bp \ll 1$  и  $a = a_m bp$ , т.е. адсорбция пропорциональна давлению и соответствует линейной изотерме Генри (2.7). Адсорбционный коэффициент  $b$  связан с термодинамическими величинами  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  выражением

$$b = h_0 e^{Q/RT} = e^{-\Delta G/RT} = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}, \quad (2.11)$$

где  $\Delta S$  – энтропия, а  $\Delta H$  – энтальпия адсорбции. Величина  $\Delta H = -Q$ , где  $Q$  – теплота адсорбции.

Таким образом, с ростом  $T$  коэффициент Генри уменьшается, что отражается в уменьшении угла наклона кривой адсорбции в области действия уравнения Генри (рис. 2.3). В модели однородной поверхности Ленгмюра энтропия  $\Delta S$  и энтальпия  $\Delta H$  не зависят от заполнения.

При выводе изотермы адсорбции (2.10) Ленгмюр не разделял физическую и химическую адсорбцию. В действительности изотерма (2.10) применялась, скорее, для химической адсорбции. В реальных исследованиях часто наблюдалась полимолекулярная физическая адсорбция и даже при заполнениях, меньших монослойного, сначала образуются не монослой, а кластеры на части поверхности. Поэтому хорошее соответствие эксперимента уравнению (2.10), вероятно, связано с удачной интерполяцией.

Если для химической адсорбции отмечают отдельные случаи эндотермической адсорбции, то физическая адсорбция всегда экзотермична. Энтропия адсорбата вследствие уменьшения подвижности молекул при адсорбции всегда меньше энтропии исходного адсорбирующегося вещества.

**Теплота адсорбции.** Важной характеристикой адсорбционного процесса является теплота адсорбции, которую обычно относят к числу молей адсорбата и выражают в кДж/моль или ккал/моль. Различают интегральную и дифференциальную теплоты адсорбции.

Интегральная теплота адсорбции  $Q$  равна убыли энтальпии (при  $V = \text{const}$ ) при изменении адсорбции от  $a_1$  (или от нуля) до  $a_2$

$$Q = -\Delta H = -(H_2 - H_1). \quad (2.12)$$

Дифференциальная теплота адсорбции  $q$  равна убыли энтальпии  $dH$  при изменении адсорбции  $a$  на  $da$

$$q = -dH/da. \quad (2.13)$$

Очевидно, что эти теплоты связаны между собой соотношением

$$Q = \int_{a_1}^{a_2} q da. \quad (2.14)$$

Теплота адсорбции измеряется с помощью калориметра. Можно также использовать уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\theta} = - \frac{Q_{\text{isost}}}{RT^2}, \quad (2.15)$$

где  $Q_{\text{isost}}$  – изостерическая теплота адсорбции. Для ее определения следует взять серию изотерм адсорбции, полученных при разных температурах, и в соответствии с уравнением (2.15) определить значения  $p$  при постоянном заполнении  $\theta$ . Зависимость изостерической теплоты от заполнения можно получить из серии горизонтальных прямых для разных  $\theta$  на рис. 2.4. В случае применимости уравнения Ленгмюра  $Q_{\text{isost}}$  должно быть независимо от  $\theta$ . В действительности же обычно наблюдается уменьшение теплоты адсорбции с заполнением. Нетрудно показать, что изостерическая теплота адсорбции  $Q_{\text{isost}}$  связана с калориметрически измеренной теплотой  $Q$  соотношением

$$Q_{\text{isost}} = Q + RT. \quad (2.16)$$

Разница этих двух величин слишком мала, чтобы реально учитывать ее в большинстве случаев.

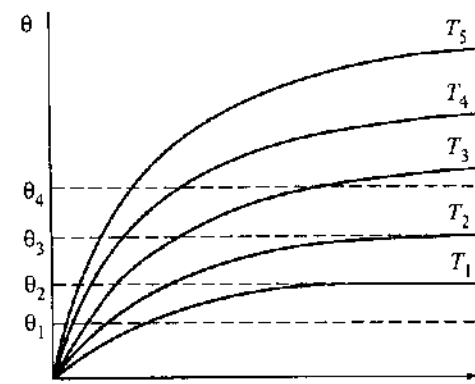


Рис. 2.4. Схема расчета изостерических теплот адсорбции

$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$$

**Кинетика физической адсорбции.** Физическая адсорбция протекает очень быстро, если только не осложнена явлениями диффузии (см. об этом в разд. 3.6). Максимальная скорость адсорбции газа на твердой поверхности может быть вычислена на основе молекулярно-кинетической теории. Число столкновений ( $Z$ ) молекул с  $1 \text{ см}^2$  поверхности в 1 с дается уравнением Герца–Кнудсена

$$Z = n\bar{v}/4 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (2.17)$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость молекул с молекулярной массой  $M$  при температуре  $T$ ,

$$\bar{v} = (8RT/\pi M)^{1/2} = 14\,550(T/M)^{1/2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}; \quad (2.18)$$

$n$  – число молекул в  $1 \text{ см}^3$  идеального газа,

$$n = p/\kappa T = 7.24 \cdot 10^{16} p/T; \quad (2.19)$$

$\kappa$  – константа Больцмана ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ ),  $p$  – давление в Па.

Тогда

$$Z = 2.64 \cdot 10^{20} p/(MT)^{1/2} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (2.20)$$

Для азота ( $M = 28$ ) и  $T = 273 \text{ К}$  при  $p = 1 \text{ Па}$  величина  $Z$  равна  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Максимальное число атомов (адсорбционных центров) на  $1 \text{ см}^2$  близко к  $10^{15}$ . Если вероятность адсорбции на одном центре (коэффициент прилипания) равна единице, тогда начальная скорость адсорбции при давлении 1 Па будет  $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ молек} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

## 2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ТЕЛ

Если бы теория Ленгмюра о монослойной адсорбции была действительно справедливой, ее можно было бы использовать для измерения удельной поверхности  $s$  твердых тел. Для этого следует преобразовать уравнение Ленгмюра (2.10) в линейную форму (2.21), рис. 2.5, и определить значение  $a_m$  (мкмоль/г) по наклону прямой и точке пересечения с осью ординат:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{p}{a_m} \quad (2.21)$$

Для вычисления  $s$  (м<sup>2</sup>/г) из полученной таким образом монослойной адсорбции надо величину  $a_m$  (мкмоль/г) умножить на  $N = 6 \cdot 10^{17}$  (молекул/мкмоль) и на значение посадочной площадки  $\omega$  (м<sup>-2</sup>) адсорбируемой молекулы:

$$s = a_m N \omega \quad (2.22)$$

Как указано выше, экспериментальные изотермы ленгмюровского типа (см. рис. 2.3) наблюдаются редко. Обычно при адсорбции газов при температурах ниже критической наблюдаются S-образные изотермы, на которых после первоначального подъема, похожего на ленгмюровский, имеет место быстрый подъем, соответствующий полимолекулярной адсорбции. Изотермы физической адсорбции пяти типов показаны на рис. 2.6. Теорию полимолекулярной адсорбции в 1938 г. предложили С. Брунауэр, П. Эмметт и Э. Теллер. Их расчетный метод (метод БЭТ) и до сих пор используют для вычисления  $s$ .

Согласно теории БЭТ, при температуре ниже критической каждая молекула, адсорбированная в первом слое с теплотой адсорбции  $Q$ , является центром адсорбции для молекул, образующих второй слой; далее таким же

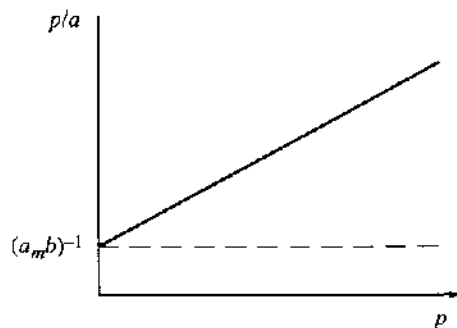


Рис. 2.5. Спрявление изотермы Ленгмюра в координатах  $(p/a) - p$

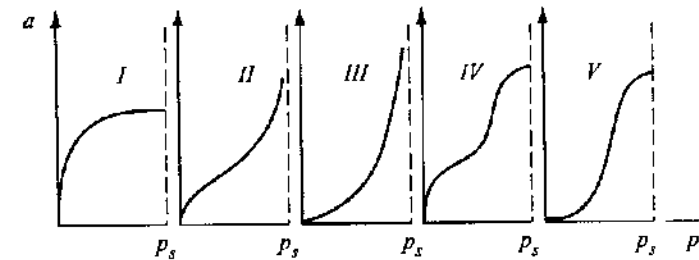


Рис. 2.6. Изотермы физической адсорбции по С. Брунауэру пяти типов (I-V)

$p_s$  - давление насыщенного пара адсорбата

образом возникает третий слой и т. д. При этом считается, что теплота адсорбции во всех слоях, кроме первого, равна теплоте конденсации ( $\lambda$ ). В равновесии скорость адсорбции (конденсации) на первом (свободном) слое равна скорости десорбции (испарения) с первого монослоя, что аналогично выражению (2.9). Аналогичным образом скорость адсорбции или конденсации на первом слое приравнивается к скорости испарения со второго слоя и т. д. Такая модель приводит к уравнению БЭТ:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} \frac{p}{p_s} \quad (2.23)$$

где  $p_s$  - давление насыщенного пара адсорбата при данной температуре,  $c = \exp[(Q - \lambda)/RT]$ . Уравнение (2.23) в координатах  $a - p$  представляет S-образную кривую (см. рис. 2.6). В координатах  $(p/p_s)/[a(1-p/p_s)] - p/p_s$  изотерма адсорбции представляет собой прямую линию (рис. 2.7). Наклон этой прямой (обычно в интервале  $0.05 < p/p_s < 0.30$ ) и отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяют вычислить  $a_m$  и  $c$ . Константа  $a_m$  отражает фактически, в отличие от соответствующей константы изотермы Ленгмюра, не максимальное число адсорбированных молекул, а число молекул, адсорбированных в первом монослое при плотнейшей упаковке (при  $p = p_s$ ). Из зависимости  $a_m$  от температуры можно вычислить величину  $Q - \lambda$ , которую называют «чистой» теплотой адсорбции. При малых  $p/p_s$  изотерма БЭТ совпадает с изотермой Ленгмюра.

Современные исследования показывают, что процесс конденсации адсорбата протекает не совсем так, как предполагали авторы теории БЭТ. В частности, неверным оказалось предположение о постоянстве  $\lambda$  во всех слоях. Тем не менее теория БЭТ получила широкое распространение благодаря описанию с ее помощью экспериментальных изотерм физической адсорбции всех пяти типов (рис. 2.6), причем для самых разных адсорбатов.

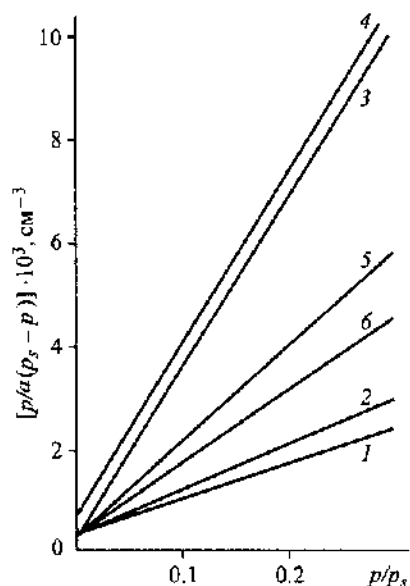


Рис. 2.7. Спряженные изотермы адсорбции азота при  $-195\text{ }^\circ\text{C}$  на различных адсорбентах (1–6) в координатах уравнения БЭТ

Дальнейшее вычисление удельной поверхности  $s$  по формуле (2.22) требует знания посадочной площадки адсорбата  $\omega$ . Обычно измеряют изотерму адсорбции азота при  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  и принимают для молекулы  $\text{N}_2$  площадку  $\omega = 0.162\text{ нм}^2$ , а изотермы других адсорбатов сопоставляют с изотермой адсорбции  $\text{N}_2$ . В качестве стандарта берут также криптон ( $\omega = 0.195\text{ нм}^2$ ). Большинство используемых для измерения  $s$  адсорбатов ( $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) имеют значение  $\omega$  в интервале  $0.15\text{--}0.26\text{ нм}^2$ . Если удельные поверхности изучаемых твердых тел составляют несколько  $\text{м}^2/\text{г}$ , для измерения  $s$  удобно использовать адсорбцию  $\text{N}_2$  при температуре жидкого азота ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ). Но для измерения удельной поверхности порядка нескольких десятков  $\text{см}^2/\text{г}$  или несколько  $\text{см}^2/\text{г}$  азот при температуре жидкого  $\text{N}_2$  непригоден. В этом случае придется получить изотерму БЭТ вплоть до очень высоких давлений. Для измерения таких малых  $s$  используют криптон. При  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  его  $p_s$  равно всего  $2.7 \cdot 10^2\text{ Па}$  и всю изотерму можно получить при низких давлениях, что удобно экспериментально.

Порошкообразные катализаторы чаще всего имеют поверхность от нескольких  $\text{м}^2/\text{г}$  до нескольких десятков  $\text{м}^2/\text{г}$ . Оксидные катализаторы и носители —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  (силикагель),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также скелетный  $\text{Ni}$  — имеют большую  $s$  — до  $100\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$ , а активные угли — свыше  $1000\text{ м}^2/\text{г}$ . В некоторых случаях, о чем будет сказано ниже, выгоднее применять катализаторы с малой поверхностью, например  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $1\text{--}3\text{ м}^2/\text{г}$ ), или даже катализаторы, в которых истинная удельная поверхность  $S$  близка к видимой геометрической поверхности. Таковы, например,  $\text{Pt-Rh}$ -сетки в каталитическом окислении аммиака и некоторые блочные катализаторы высокотемпературного горения.

## 2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ

Многие катализаторы и адсорбенты, имеющие высокую поверхность, являются пористыми телами (см. разд. 5.2). По своей морфологии пористые тела можно разделить на корпускулярные и губчатые структуры. Большинство оксидных катализаторов —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — образует корпускулярные (глобулярные) структуры или ксерогели, в которых отдельные частицы срашиваются в зерна, сохраняя промежутки, поры между частицами в зерне и более крупные межзеренные поры. Губчатые структуры формируются не зернами, а сплошной сеткой твердой фазы, в которой поры представляют систему пустот и цилиндрических или конических каналов. К ним относят пористые стекла и скелетные металлы. Глинистые материалы имеют пластинчатую (слоистую) структуру. Они состоят из пластинок, ширина которых много больше их толщины. Поры имеют щелевидную и клиновидную форму. Особый тип твердых тел с регулярной микропористой структурой представляют кристаллические алюмосиликаты — цеолиты (см. разд. 6.4).

Различают *микропористые* (диаметр пор до  $2\text{ нм}$ ), *мезопористые* (от  $2$  до  $50\text{ нм}$ ) и *макропористые адсорбенты* (свыше  $50\text{ нм}$ ). Существуют также адсорбенты с широким распределением пор. Довольно часто встречается бимодальное распределение: межзеренные поры большого радиуса и внутризеренные поры малого радиуса.

Для исследования распределения объема пор чаще всего используют адсорбционные методы. Большой подъем на изотерме адсорбции ниже критической температуры при высоких значениях  $p/p_s$  на пористых адсорбентах вызван капиллярной конденсацией — сжижением пара в порах твердого тела. Если конденсируемая жидкость смачивает адсорбент, в поре образуется вогнутый мениск и в ней происходит конденсация при  $p/p_s < 1$  в соответствии с уравнением Кельвина

$$RT \ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V}{r}, \quad (2.24)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение адсорбата,  $V$  — его мольный объем,  $r$  — радиус кривизны мениска. Если угол смачивания между твердым телом и жидкостью равен  $\alpha$ , в уравнение (2.24) вводят  $\sigma \cos \alpha$ , вместо  $\sigma$ . При уменьшении радиуса поры давление насыщенного пара жидкости снижается.

На изотерме часто, но не всегда наблюдается адсорбционный гистерезис — несовпадение ветвей адсорбции и десорбции. Оно вызвано тем, что форма менисков при адсорбции и десорбции не совпадает. Величина и форма петли гистерезиса определяется структурой пор. Часто гистерезис на-

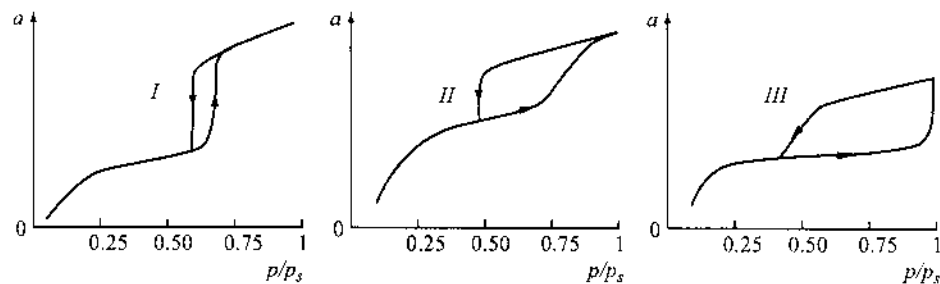


Рис. 2.8. Гистерезисные кривые физической адсорбции разных типов (I–III)

блюдается в адсорбентах с неоднородным радиусом пор вследствие блокировки узких перешейков жидкостью, находящейся в расширенной части пор. Опорожнение таких пор происходит при более низком давлении, чем заполнение. На рис. 2.8 изображены гистерезисные петли разных типов.

Для нахождения распределения объема пор по эффективному радиусу  $r_{эф}$  для каждого значения  $p/p_s$  вычисляют радиус кривизны мениска  $r$  по уравнению Кельвина (2.24). Далее обычно вводят ряд поправок: учитывают толщину адсорбционного слоя, форму переходной области от плоского слоя к мениску и зависимость  $\sigma$  от кривизны при очень малых  $r$ . В результате находят радиус пор  $r_{эф}$ , заполняемых при данном  $p/p_s$ . Иногда приближенно используют значение  $r$  вместо  $r_{эф}$ . Объем таких пор  $V$  определяют по приросту адсорбции в данной точке изотермы. Используя полученные данные, строят кривые зависимости объема пор по радиусу и распределения пор  $\Delta V_p / \Delta r_p$  по радиусам  $r_p$  (рис. 2.9). Метод применим при  $r_{эф} > 1.5$  нм. Обычно расчет ведут по десорбционной ветви изотермы.

Более прямым методом определяют распределение пор в ртутном порозиметре, с помощью которого измеряют объем несмачивающей жидкости (ртути), заполняющей поры. Поверхностное натяжение  $\sigma$  здесь препятствует вхождению жидкости в поры и надо использовать высокие давления. Давление, необходимое для вхождения ртути в пору радиусом  $r$ :

$$P = (-2\pi\sigma \cos\alpha)/r, \quad (2.25)$$

где  $\alpha = 140^\circ$  – угол смачивания ртути. Для заполнения поры радиусом 10 нм требуется давление ~2000 атм. Поэтому поры меньшего размера в ртутном порозиметре не измеряются. Зато порозиметр может применяться для измерения распределения широких пор радиусом до  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  см. Для измере-

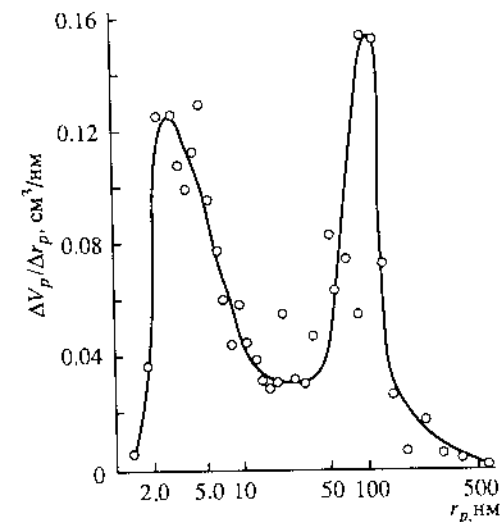


Рис. 2.9. Кривая распределения пор по радиусу в промышленном катализаторе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$

ния радиуса пор в большом интервале необходимо использовать оба метода: низкотемпературную адсорбцию и ртутную порозиметрию.

## 2.5. ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ (ХЕМОСОРБЦИЯ)

**Химическая адсорбция (хемосорбция)** представляет собой химическую реакцию молекулы (атома) с поверхностью твердого тела, в результате чего образуются поверхностные химические соединения. Современная квантовая химия рассматривает как крайние случаи ковалентную и ионную связи, связи с многоцентровыми делокализованными орбиталями, координационную и водородную связи. Адсорбированную молекулу и твердое тело надо рассматривать как единую квантово-химическую систему, в которой необходимо учесть и изменения в электронном состоянии молекулы в процессе хемосорбции, и соответствующие изменения в твердом теле.

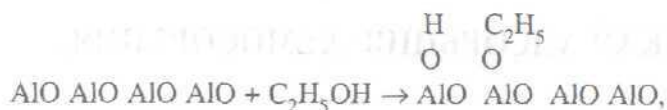
В общем случае вычисление потенциальной энергии при взаимодействии молекулы с твердым телом при адсорбции затруднено, однако в конкретных случаях кривые потенциальной энергии (зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния) могут быть сконструированы с большей или меньшей точностью на основе теплот хемосорбции, энергий связей в адсорбируемой молекулы и другой информации. На рис. 2.10 приведены потенциальные кривые физической адсорбции молекулы  $\text{H}_2$  на  $\text{Cu}$  (1) и диссоциативной хемосорбции  $\text{H}_2$  с образованием связи  $\text{Cu}\text{--H}$  (2). Потенциальные кривые физической адсорбции и хемосорбции пересекаются, образуя потенциальный барьер (точка  $p$ ). Молекула  $\text{H}_2$  должна получить дополнительную энергию, чтобы пересечь этот барьер и быть хемосорбированной.



Рис. 2.10. Потенциальные кривые физической адсорбции  $H_2$  на  $Cu$  (1) и диссоциативной хемосорбции  $H_2$  (2)

$q_p$  — теплота физической адсорбции,  
 $q_c$  — теплота хемосорбции,  $p$  — потенциальный барьер

Хемосорбированная молекула может сохранить свою индивидуальность. Например, при адсорбции  $CO$  на металлах  $M$  молекула монооксида углерода сохраняется в соединении  $M-C\equiv O$ , хотя расстояние между атомами  $C$  и  $O$  изменяется. Молекула может также полностью превратиться в другие соединения. Например, молекула спирта  $C_2H_5OH$  при адсорбции на  $Al_2O_3$  превращается в поверхностный алкогольат:



а на оксидах переходных металлов  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$  и других тот же спирт хемосорбируется в виде более окисленных поверхностных соединений —  $CH_3CO-M$ . Природа хемосорбционной связи в принципе та же, что и в объемных соединениях, однако специфика поверхности может существенно повлиять на характер связи и распределение электронов во взаимодействующих атомах.

Квантово-химические исследования хемосорбционной связи развивались в двух основных направлениях. Одно из них преследовало задачу наиболее общего описания системы «молекула–твердое тело», рассматривалось изменение энергетического спектра молекулы и твердого тела в зонном приближении. Другое направление выделяло локальные особенности химической связи в образовавшемся адсорбционном комплексе, ограничиваясь рассмотрением сравнительно небольшого количества атомов. Работы первого типа в основном были выполнены физиками, обратившими внимание на изменение свойств твердого тела при хемосорбции: электропроводности, магнитных свойств, работы выхода электрона и др. Работы второго типа были выполнены в основном химиками, рассматривавшими изменение атомной структуры молекулы при адсорбции и катализе, изменение их спектральных характеристик, электронные переходы в образо-

вавшемся комплексе. В дальнейшем мы рассмотрим применение обоих подходов к адсорбции и катализу.

**Термодинамика хемосорбции**, в общем, мало отличается от рассмотренной нами в разд. 2.2 термодинамики физической адсорбции. При конкретном применении наличие значительно более высоких теплот адсорбции вносит свои особенности. Наряду с изотермами адсорбции Генри (2.7), Фрейндлиха (2.8) и Ленгмюра (2.10), применявшимися для описания как физической, так и химической адсорбции, в последней используют также логарифмическую изотерму Тёмкина–Фрумкина–Шлыгина, которые впервые применили ее при изучении электрохимической адсорбции  $H_2$  на металлах

$$a = a' \ln cp, \quad (2.26)$$

где  $a'$  и  $c$  — константы. Иногда ее называют также изотермой Тёмкина, объяснившего изотерму (2.26) отталкиванием молекул при хемосорбции или неоднородностью поверхности (см. об этом в разд. 2.6). В хемосорбционных процессах логарифмическая изотерма применима в широких интервалах заполнения.

**Кинетика хемосорбции.** При описании хемосорбции появляется еще один фактор, практически не учитываемый при описании физической адсорбции, — время адсорбции. Если физическая адсорбция протекает очень быстро, то для завершения хемосорбции, как и любой химической реакции, требуется время, определяемое энергией активации. Время адсорбции ( $\tau$ ), или среднее время, до того как адсорбированная молекула десорбируется в ходе динамики установления адсорбционного равновесия, определяется формулой Френкеля

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/RT) \approx 10^{-13} \exp(Q/RT). \quad (2.27)$$

Предэкспонент  $\tau_0$  здесь приблизительно равен времени колебания адсорбированной молекулы  $10^{-13}$  с. Оценка по формуле (2.27) показывает, что даже при комнатной температуре для физической адсорбции ( $Q \approx 1+3$  ккал/моль) время адсорбции составляет  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  с, т.е. необратимостью адсорбции можно пренебречь. В то же время для хемосорбции ( $Q = 20+30$  ккал/моль) время адсорбции при комнатной температуре составляет часы, сутки и месяцы, и при описании хемосорбции необходимо учитывать ее кинетику.

В литературе часто отождествляют термины «активированная адсорбция» и «хемосорбция». Это не всегда верно. Например, химическая адсорбция простых газов  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  на чистых металлах протекает при низкой температуре без энергии активации, практически мгновенно. Активиро-

ванная адсорбция происходит на поверхности тогда, когда имеет место перегруппировка атомов поверхности, требующая энергии активации.

Скорость хемосорбции на однородной поверхности в соответствии с представлениями Ленгмюра выражается уравнением, вытекающим из уравнения (2.9):

$$r_a = -dn/dt = k_a n_a s(1 - \theta)p, \quad (2.28)$$

где  $k_a$  – константа скорости адсорбции,  $n_a$  – число центров на  $1 \text{ м}^2$  (при адсорбции атомов на чистой поверхности металлов  $n_a \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). В случае активированной адсорбции

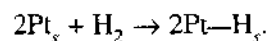
$$k_a = k_a^0 \exp(-E_a/kT), \quad (2.29)$$

где  $E_a$  – энергия активации адсорбции. После интегрирования уравнения (2.28) получаем зависимость адсорбции от времени при постоянном давлении:

$$a = ns\theta = ns[1 - \exp(-k_a t)]. \quad (2.30)$$

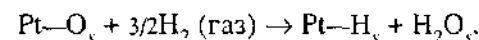
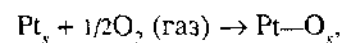
**Селективная хемосорбция для определения поверхности.** Поверхность катализатора зачастую представляет собой совокупность поверхностей различных фаз, образующих катализатор. Если общая поверхность определяется по физической адсорбции методом БЭТ, то селективную хемосорбцию применяют для определения поверхности, занимаемой той или иной фазой, или для определения числа активных центров. Для этого следует предварительно доказать, что стехиометрия числа атомов поверхности соответствует числу хемосорбированных атомов или молекул: одна молекула на один или два атома поверхности металла.

Чаще всего селективную хемосорбцию  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  при температурах от 25 до 200 °С используют для определения металлической поверхности в нанесенных металлических катализаторах:  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\text{MgO}$  и др. При более высокой температуре адсорбция уменьшается. Наиболее распространенным адсорбатом для этих целей является водород, который адсорбируется на атомах металла  $M$  в соотношении  $\text{H}:M = 1:1$ .



Для  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  такой метод использовать нельзя, потому что палладий растворяет водород.

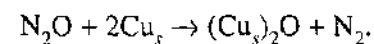
Успешно применяли и кислород. При определении металлической поверхности нанесенных  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Rh}$  была получена стехиометрия: один атом кислорода на один атом металла. Точность определения поверхности возрастает при использовании кислородно-водородного титрования.



На катализаторе  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , действительно, наблюдалась стехиометрия  $\text{H}_2:\text{Pt} = 3:2$ ; вода оставалась на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Осложнения в применении метода имеют место в тех случаях, когда стехиометрия адсорбции отличается от соотношения один атом металла : один атом адсорбата. Это происходит, например, на высокодисперсных частицах металла, в которых значительная доля поверхностных атомов находится на ребрах кристалликов (см. разд. 9.7). Хемосорбцию  $\text{CO}$  для определения числа поверхностных атомов металла используют реже. Здесь, наряду с линейной адсорбцией  $\text{M}=\text{C}=\text{O}$  со стехиометрией  $\text{M}:\text{CO} = 1:1$ , образуются мостиковые комплексы  $\text{M}_2=\text{C}=\text{O}$  со стехиометрией  $2\text{M}:1\text{CO}$ .

Селективную хемосорбцию  $\text{N}_2\text{O}$  применяют для определения поверхности меди в нанесенных медных катализаторах.



Стехиометрия здесь соответствует одной молекуле  $\text{N}_2\text{O}$  на два поверхностных атома меди.

Хемосорбцию  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$  широко используют для определения числа атомов металла на поверхности оксидов в определенном валентном состоянии. Для этой цели применяют ИК-спектроскопию. Например, на медьсодержащих оксидных катализаторах полоса  $2190 \text{ см}^{-1}$  колебаний адсорбированного  $\text{CO}$  соответствует адсорбции на ионах  $\text{Cu}^{2+}$ , при  $2140\text{--}2160 \text{ см}^{-1}$  – на ионах  $\text{Cu}^+$ , а при  $2100 \text{ см}^{-1}$  – на атомах  $\text{Cu}^0$ . Измерив интенсивность той или иной ИК-полосы, можно определить количество адсорбированного  $\text{CO}$  и соответственно число атомов меди на поверхности в данном валентном состоянии.

Хемосорбцию аммиака и пиридина применяют для определения числа кислотных центров на поверхности, а хемосорбцию  $\text{CO}_2$  – для определения числа основных центров. Подробнее об этом см. в разд. 6.2.



## 2.6. АДСОРБЦИЯ НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Теория процессов на неоднородной поверхности.** Реальная поверхность катализаторов и адсорбентов в большинстве случаев неоднородна, и разные ее участки обладают различными каталитическими и адсорбционными свойствами. В первую очередь катализ и активированная адсорбция идут на наиболее активных участках – активных центрах. Активными являются центры поверхности, на которых адсорбция и катализ протекают с максимальными константами скорости ( $k_a$ ) и соответственно с минимальными энергиями активации ( $E_a$ ) [см. уравнение (2.29)]. Скорость активированной адсорбции характеризуется быстрым замедлением по мере заполнения поверхности, во время которого процесс адсорбции переходит от участков с минимальными значениями  $E_a$  и максимальными  $k_a$  к участкам с малыми  $k_a$  и большими  $E_a$ .

Реальная структура активных центров адсорбентов и катализаторов будет рассмотрена нами в последующих главах.

Описание термодинамики и кинетики адсорбции на неоднородной поверхности основано на суммировании независимых процессов, происходящих на отдельных участках. Уже Ленгмюр, объединяя одинаковые центры в группы, предположил, что к каждой отдельно взятой группе применимо уравнение (2.10). Тогда адсорбция на всей поверхности выражается суммой членов уравнения (2.10):

$$a = \sum_i (a_m)_i \theta_i = \sum_i (a_m)_i \frac{b_i p}{1 + b_i p} \quad (2.31)$$

Я.Б. Зельдович предложил использовать не дискретное, как в уравнении (2.31), а непрерывное распределение активных центров. В этом случае сумму в уравнении (2.31) заменяют интегралом

$$\Phi = \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} \frac{b_i p}{1 + b_i p} \rho(b) db, \quad (2.32)$$

где  $\rho(b)$  – функция распределения поверхности по значениям адсорбционного коэффициента  $b_i$ . Эта функция равна доле поверхности, характеризующейся значениями  $b$ , лежащими в интервале от  $b$  до  $b + db$ , т.е. выражает удельный вес участков с данным значением  $b$  по отношению ко всей поверхности. Для нахождения неизвестной функции распределения  $\rho(b)$ , по Зельдовичу, следует дважды продифференцировать экспериментальную изотерму  $\Phi(p)$ :

$$\rho(b) = b \left\{ \frac{d^2 \Phi(p)}{dp^2} \right\}_{p=b}. \quad (2.33)$$

Используя соотношение (2.11) и выражение

$$\rho_Q(Q) dQ = \rho_b(b) db, \quad (2.34)$$

можно получить уравнение изотермы адсорбции на неоднородной поверхности, выраженное через функцию распределения  $\rho(Q)$  по теплотам адсорбции,

$$\Phi(p) = \text{const} \cdot p \int_{Q_0}^{\infty} \frac{b_0 \exp(Q/RT) \rho(Q)}{1 + b_0 p \exp(Q/RT)} dQ. \quad (2.35)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть и кинетику активированной адсорбции как сумму независимых процессов, протекающих на различных участках с различными значениями энергии активации  $E_a$ . Известно, что во многих сходных между собой химических реакциях изменение энергии активации при переходе от одной реакции к другой составляет некоторую определенную долю теплового эффекта. Отсюда возникает линейное соотношение Брэнстеда–Поляни–Семенова

$$E = E_0 - \alpha Q, \quad (2.36)$$

где  $E_0$  и  $\alpha$  – константы.

М.И. Тёмкин предположил, что в процессе адсорбции имеет место подобная же закономерность и что энергия активации адсорбции на разных участках поверхности падает с ростом теплоты адсорбции по закону (2.36) – правило Темкина. При непрерывном распределении участков адсорбции можно получить уравнение кинетической изотермы адсорбции. Используя уравнения (2.30), (2.35) и (2.36), получаем

$$\Phi(t) = \text{const} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} [1 - \exp(-k_a p t e^{-E/RT})] \rho(E) dE, \quad (2.37)$$

где  $\rho(E)$  – функция распределения поверхности по энергиям активации, а  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  – минимальное и максимальное значения энергии активации адсорбции.

Задача вычисления изотермы адсорбции (2.35) и кинетической изотермы адсорбции (2.37) сводится к установлению вида функций распределения

$\rho(Q)$  и  $\rho(E)$  соответственно. С.З. Рогинский решил обратную задачу: нахождение функций  $\rho(Q)$  и  $\rho(E)$  из экспериментальных значений изотерм адсорбции  $\Phi(Q)$  и кинетических изотерм  $\Phi(E)$  соответственно. Для различных типичных экспериментально наблюдаемых форм были предложены приближенные расчетные формулы для нахождения  $\rho(Q)$  и  $\rho(E)$ .

На рис. 2.11 показаны часто встречающиеся случаи равномерного (I)

$$\rho(Q) = H = \text{const} \text{ [аналогично } \rho(E) = L = \text{const}] \quad (2.38)$$

и экспоненциального (II)

$$\rho(Q) = Q_0 \exp(-Q/Q_m) \text{ [аналогично } \rho(E) = E_0 \exp(-E/E_m)] \quad (2.39)$$

распределения теплоты адсорбции (и энергии активации) по активным центрам, где  $Q_0$ ,  $Q_m$ ,  $E_0$  и  $E_m$  – константы. Если принять равномерное распределение  $\rho(Q) = \text{const}$ , получается линейный закон изменения теплот адсорбции  $Q(\theta) = Q_0(1 - \alpha\theta)$ , где  $Q_0$  – теплота адсорбции при  $\theta = 0$ ,  $\alpha$  – константа. Подставляя  $\rho(Q)$  в уравнение изотермы (2.35) и интегрируя, получаем логарифмическую изотерму Темкина (2.26). Если же принять экспоненциальное распределение активных центров и подставить уравнение (2.39) в уравнение (2.35), получится уравнение Фрейндлиха (2.8), которое эмпирически было найдено даже раньше, чем уравнение Ленгмюра.

Аналогичная процедура была применена и для получения вида кинетических изотерм адсорбции. Если подставить функцию равномерного распределения центров по энергиям активации  $\rho(E) = \text{const}$  в уравнение для скорости адсорбции (2.37), получается уравнение Рогинского–Зельдовича

$$da/dt = bp \exp(-a\alpha), \quad (2.40)$$

или в интегральной форме при постоянном давлении

$$a = B \ln t + C, \quad (2.41)$$

где  $a$  – величина адсорбции в момент времени  $t$ ;  $\alpha$ ,  $b$ ,  $B$  и  $C$  – константы.

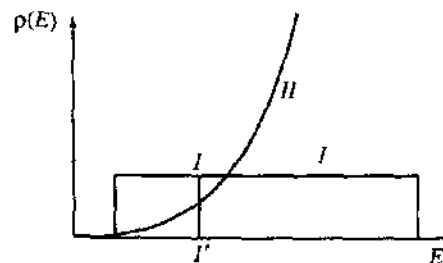


Рис. 2.11. Равномерное (I) и экспоненциальное (II) распределение теплоты адсорбции на активных центрах поверхности по энергиям активации адсорбции

I-I' – граница между заполненными и свободными участками

Уравнение (2.41) очень широко применяют для описания адсорбции на металлах и оксидах. В иностранной литературе его часто называют также уравнением Еловича (С.Ю. Елович – ученый, работавший в лаборатории Рогинского). Кинетическое уравнение (2.41) внешне аналогично равновесной изотерме Темкина (2.26). Одно уравнение можно вывести из другого, используя линейное соотношение (2.36).

При экспоненциальном распределении центров по энергиям активации адсорбции (2.39), см.рис. 2.11, аналогичный расчет показывает, что скорость адсорбции описывается степенным уравнением Бенхема–Барта

$$A = B't^{1/m} + C, \quad (2.42)$$

где  $B'$ ,  $C$  и  $m$  – константы. Уравнение (2.42) также описывает многие экспериментальные данные по кинетике адсорбции. Используя соотношение (2.36), его можно получить из уравнения Фрейндлиха, примененного в случае экспоненциального распределения по теплотам адсорбции.

По экспериментальным изотермам и кинетическим изотермам адсорбции легко разделить рассмотренные случаи. Если кривая изотермы адсорбции спрямляется в координатах  $a - \ln p$ , мы наблюдаем изотерму Темкина (2.26), если же спрямление получается в билигарифмических координатах  $\ln a - \ln p$ , справедливо уравнение Фрейндлиха (2.8). В случае кинетики адсорбции спрямление экспериментальных данных в координатах  $a - \ln t$  указывает на применимость уравнения Рогинского–Зельдовича (2.41), а в координатах  $\ln a - \ln t$  – на применимость уравнения Бенхема–Барта (2.42).

В представленной выше теории процессов на неоднородной поверхности физический смысл функций распределения  $\rho(Q)$  и  $\rho(E)$  не рассматривается и вопрос о причинах отклонения изотерм адсорбции от ленгмюровской изотермы (2.10), а кинетики адсорбции от уравнения (2.28) не решается. Эти отклонения могут быть вызваны не только неоднородностью поверхности, т.е. наличием в исходном адсорбенте центров разной активности, но и проявлением сил латерального взаимодействия между адсорбированными молекулами на однородной поверхности. Одна и та же изотерма  $\theta(p)$  или  $\theta(t)$  может быть получена как в результате определенного выбора функции распределения  $\rho(Q)$  или соответственно  $\rho(E)$  и исключения взаимодействий между молекулами, так и – для случая однородной поверхности – в результате определенного выбора зависимости энергии латеральных взаимодействий от расстояния  $w(r_{i,j})$ . Заметим также, что точность большинства измерений адсорбции не позволяет отличить адсорбцию с непрерывным распределением теплот адсорбции и энергий активации от дискретной неоднородности с центрами трех–пяти типов. Поэтому задача описания неоднородных поверхностей не может быть решена в рамках чисто адсорбци-

онных исследований. Необходимо применение физических методов исследования.

**Экспериментальные методы доказательства неоднородности поверхности.** С.З. Рогинский и Н.П. Кейер предложили дифференциальный изотопный метод (ДИМ) для разделения неоднородности и отталкивания при адсорбции как причин отклонения от ленгмюровской кинетики. Будем вводить на поверхность адсорбента порции адсорбата разного изотопного состава, например, сначала  $H_2$ , а затем  $D_2$ , в одних и тех же условиях. Тогда естественно ожидать, что при неподвижной адсорбции в отсутствие перемешивания на неоднородной поверхности первые порции займут наиболее активные участки с низкими  $E_a$  и высокими  $Q$ , следующие порции адсорбата – участки со средними активностями, а последние разместятся на наименее активных участках, характеризующихся максимальными  $E_a$  или минимальными  $Q$ . Далее будем удалять адсорбат посредством десорбции. Тогда в случае однородной поверхности все десорбированные порции  $H_2 + D_2$  с точностью до изотопной поправки будут иметь точно один и тот же изотопный состав, соответствующий полному перераспределению всех порций.

Существенно иное положение имеем на биографически неоднородной поверхности. В этом случае молекулы разных порций могут располагаться на участках с различными свойствами. При наиболее распространенном соотношении между  $E_a$  и  $Q$  (2.36) первыми будут десорбироваться молекулы с наименее активных участков (малые  $Q$ , большие  $E_a$ ), а последними – молекулы с наиболее активных центров (большие  $Q$ , малые  $E_a$ ). В нашем примере сначала десорбируется  $D_2$ , а затем  $H_2$ . Отметим при этом, что потеря индивидуальности молекул разных порций не исключает неоднородности. Могут происходить вторичные процессы безактивационного изотопного обмена, перемешивания за счет диффузии и другие, однако сохранение индивидуальности возможно только при неоднородности. Неоднородность поверхности была доказана ДИМ при адсорбции ряда газов:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_5OH$  и других на активном угле,  $Pt$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  и т. д.

Недостатком ДИМ является необходимость нагрева для десорбции, при котором возможность перемешивания возрастает по сравнению с низкотемпературной адсорбцией. От этого недостатка свободен кинетический изотопный метод (КИМ). Для этого необходимо сначала адсорбировать вещество определенного изотопного состава, а затем подвергнуть его изотопному обмену с тем же веществом другого изотопного состава в газе или в растворе. В случае однородной поверхности кинетика обмена соответствует простому уравнению первого порядка (2.30). По отклонениям от этого закона можно рассчитать функцию распределения  $p(E_a)$ .

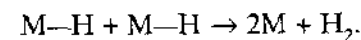
Большое число экспериментов показывает, что на практике наблюдаются как неоднородность, так и отталкивание между адсорбированными молекулами. Количество адсорбированных на разных участках молекул можно оценить с помощью метода термодесорбции, рассмотренного нами в следующем разделе. Реальная структура активных центров была изучена с помощью различных физических методов. Она будет детально описана в последующих главах.

## 2.7. ДЕСОРБЦИЯ

**Кинетика десорбции.** Десорбция есть отрыв (испарение) частиц от поверхности в газовую фазу или в раствор. В большинстве каталитических реакций десорбция приводит к образованию конечного продукта. Скорость десорбции на однородной поверхности

$$r_d = dp/dt = k_d n^x s = k_0 n^x s e^{-E_d/RT}, \quad (2.43)$$

где  $k_d$  – константа скорости десорбции,  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_d$  – энергия активации десорбции,  $n$  – число адсорбированных молекул на  $1 \text{ см}^2$ ,  $x = 1$  или  $2$  – порядок десорбции. При мономолекулярной десорбции молекула  $A$  десорбируется непосредственно с активного центра  $M$  ( $M-A \rightarrow M + A$ ). При бимолекулярной десорбции происходит рекомбинация двух адсорбированных частиц; например, из двух адсорбированных атомов водорода при десорбции образуется молекула  $H_2$ .



Десорбция всегда эндотермична, потому что энергия активации десорбции равна сумме энергии активации адсорбции  $E_a$  и теплоты адсорбции  $Q_a$  (рис. 2.12).

$$E_d = E_a + Q_a. \quad (2.44)$$

Отсюда следует, что в случае неактивированной адсорбции  $E_d = Q_a$ .

В соответствии с уравнением Вигнера–Поляни скорость мономолекулярной десорбции (без учета реадсорбции) приближенно описывается как

$$r_d \approx 10^{-13} n s \exp(-E_d/RT) \text{ (с}^{-1}\text{)}. \quad (2.45)$$

Из уравнения (2.45) можно оценить энергию активации десорбции, не проводя дальнейших измерений. Число атомов на гладкой поверхности ( $n$ ) близко к  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ . На большинстве катализаторов число активных центров на 1–2 порядка ниже, поверхность же порошкообразных катализаторов ( $s$ )

Количество десорбированного вещества при ТПД может быть определено путем интегрирования площади под кривой ТПД:

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} (-dc/dt) dt = \int_{-\infty}^{\infty} ap dt, \quad (2.49)$$

где  $a$  – константа. Площади под отдельными пиками термодесорбции характеризуют различные виды хемосорбции.

При линейной скорости нагрева  $T = T_0 + \beta t$  и быстрой откачке ( $t \rightarrow 0$ ) термодесорбционные спектры можно использовать для определения кинетических параметров десорбции. В максимуме десорбции  $d^2c/dt^2 = 0$  и для десорбции получается соотношение

$$\frac{E_d}{RT_{\max}} = \frac{nk^0 T_{\max} (c_{\max})^{n-1}}{\beta} \exp(-E_d/RT_{\max}), \quad (2.50)$$

где  $c_{\max}$  – концентрация адсорбата при максимальной скорости десорбции. Как видно из уравнения (2.50), величина  $T_{\max}$  для всех кинетических порядков, кроме первого, зависит от концентрации адсорбата. Например, при  $n = 2$  (второй порядок) максимум  $c_{\max}$  смещается в сторону меньших температур при увеличении поверхностной концентрации, что также является наглядным критерием отличия второго порядка десорбции от первого.

Уравнение (2.50) при учете реальных входящих в него параметров можно преобразовать в виде:

$$E_d/RT_{\max} = \ln(B/\ln B), \quad (2.51)$$

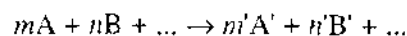
где  $B = [nk^0 T_{\max} (c_{\max})^{n-1}]/\beta$ .

Соотношение (2.51) часто используют для расчета энергии активации десорбции из экспериментальных данных. При этом приходится задавать величину  $k^0$ , которую при  $n = 1$  полагают равной  $10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , а при  $n = 2 - 10^2 - 10^3 \text{ см}^2/\text{с}$ . Определяемая таким образом величина слабо зависит от параметра  $B$ . Поэтому при нормальных значениях предэкспоненциального множителя и обычных величинах скорости нагревания (1–1000 град/с) для приближенных оценок можно пользоваться простым соотношением  $E_d/RT_{\max} \approx 25$ . Более точный метод заключается в обработке всего пика ТПД по уравнению (2.48) в координатах  $\ln[(dc/dt)/c^n] - 1/T$ , из которого удается определить величины  $k^0$ ,  $n$  и  $E_d$ .

## Глава 3. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ, СЕЛЕКТИВНОСТИ, ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА

Скорость каталитической реакции



определяется кинетическим уравнением, учитывающим изменение концентраций реагирующих веществ  $c_i$  в единицу времени (обычно, моль/с) в единице реакционного пространства

$$r = dc/dt = kf(c_A, c_B, \dots, c_{A'}, c_{B'}, \dots) \quad (3.1)$$

или изменение парциальных давлений  $p_i$  реагентов в единицу времени

$$r = dp/dt = kf(p_A, p_B, \dots, p_{A'}, p_{B'}, \dots), \quad (3.2)$$

где  $k$  – константа скорости,  $f$  – некоторая функция концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции.

При малых концентрациях реагентов и отсутствии отравляющего действия продуктов реакции кинетика реакции описывается степенным уравнением

$$r = kp_A^m p_B^n. \quad (3.3)$$

В гомогенном катализе скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора  $c_K$

$$r = k' c_K f(c_A, c_B, \dots, c_{A'}, c_{B'}, \dots) \quad (3.4)$$

В гетерогенном катализе подобная пропорциональность встречается реже. Соотношение (3.4) может быть неприменимо, когда гетерогенно-каталитическая реакция осложнена явлениями тепло- и массопереноса, в случае неоднородной поверхности, в гетерогенно-гомогенном катализе.

Две основные характеристики катализатора – активность и селективность. Для определения *каталитической активности* важным является вопрос: к какому количеству катализатора относить каталитическую активность. Чаще всего каталитической активностью называют скорость реакции, отнесенную к единице массы катализатора  $m$

$$A_m = \frac{1}{m} \frac{dp}{dt} = \frac{r}{m} \quad (3.5)$$

или к единице объема катализатора  $V_k$

$$r_v = \frac{1}{V_k} \frac{dp}{dt} = \frac{r}{V_k} \quad (3.6)$$

После того как научились измерять удельную поверхность дисперсных тел, активность стали относить к  $1 \text{ м}^2$  поверхности ( $S$ ) и назвали эту величину *удельной каталитической активностью* (УКА).

$$r_s = \frac{1}{S} \frac{dp}{dt} = \frac{r}{S} \quad (3.7)$$

Дальнейшее развитие науки о катализе позволило в ряде случаев определить число активных центров ( $N$ ) на поверхности. М. Будар предложил применять в катализе понятие «число оборотов» т.п. ( $\text{с}^{-1}$ ) (turnover number), ранее примененное к ферментативному катализу. Оно представляет собой число каталитических актов на одном активном центре в секунду при данных температуре, давлении, отношении реагентов, степени превращения

$$\text{т.п.} = \frac{1}{N} \frac{dn}{dt} = \frac{r}{N} \quad (3.8)$$

где  $N$  – число активных центров ( $\text{см}^{-2}$ ).

Понятие «число оборотов» позволяет достаточно просто сравнивать активность разных катализаторов, хотя всегда имеются трудности в определении  $N$ . Многие исследователи отмечают, что для большинства каталитических реакций т.п. находится в интервале  $10^{-2}$ – $10^2 \text{ с}^{-1}$ . В этих числах нет ничего мистического; именно при таких значениях т.п. скорости каталитических реакций в промышленных условиях таковы, что приводят к легко измеряемым количествам продуктов реакции. При высоком давлении измеряемые значения т.п. больше, а при низком давлении – меньше.

*Селективностью* ( $C$ ) называют отношение скорости данной реакции к сумме скоростей всех реакций, протекающих на данном катализаторе в тех же условиях с участием реагентов

$$C = r / \sum r_i \quad (3.9)$$

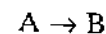
Естественно, величины  $r$  должны быть выражены в одних и тех же единицах. Селективность измеряется в процентах по отношению к суммарному превращению.

Одной из важнейших характеристик протекания химической реакции является *степень превращения*, или *конверсия* ( $X$ ). Она выражает долю (в %) образующегося продукта реакции по отношению к исходному веществу (реагент). В технологических работах и в работах практической направленности часто применяют понятие «выход» ( $B$ ). Выходом (в %) называют количество целевого продукта, образующегося в результате всей суммы операций в реакторе и отнесенное к количеству поступающего сырья (реагента). В большинстве случаев  $B = XC$  и меньше 100%. В некоторых случаях (в нефтепереработке) принято измерять не массу, а объем продуктов. Поэтому, если плотность продуктов меньше плотности реагентов, выход может формально превышать 100%.

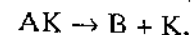
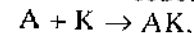
Зависимость константы скорости каталитической реакции, как и некаталитической, от температуры подчиняется уравнению Аррениуса

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (3.10)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель или частотный фактор,  $E$  – энергия активации в ккал/моль или кДж/моль. Энергия активации каталитической реакции, как правило, меньше, чем некаталитической. Например, при некаталитическом разложении  $\text{NH}_3$  на  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  энергия активации равна 80 ккал/моль, при разложении же  $\text{NH}_3$  в присутствии  $\text{W}$  или  $\text{Pt}$   $E = 40$  ккал/моль. Снижение  $E$  объясняется тем, что при катализе реакция протекает по новому пути, складывающемуся из элементарных химических реакций (стадий), энергия активации которых  $E_2, E_3$  и т. д. ниже, чем энергия активации  $E_1$  некаталитической реакции (рис. 3.1). Изображенная на рис. 3.1,б схема соответствует *стадийному механизму* катализа, когда одностадийная реакция (рис. 3.1,а)



заменяется совокупностью стадий; в простейшем случае это



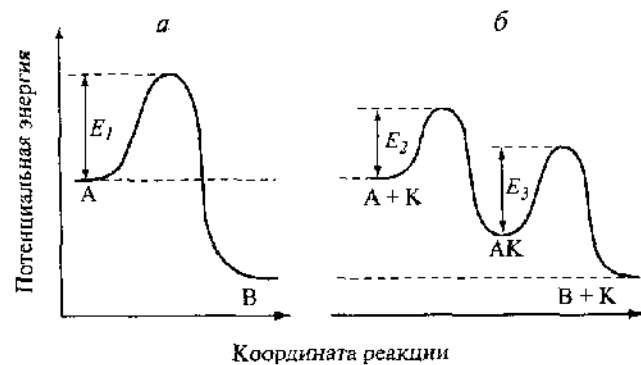
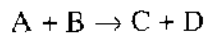


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма реакций  $A \rightarrow B$

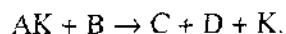
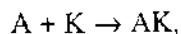
$a$  – без катализатора.  $b$  – в присутствии катализатора  $K$ .  $E_1$ – $E_3$  – соответствующие значения энергии активации

где  $K$  – катализатор. Каждая из этих стадий протекает с меньшими энергиями активации, как показано на рис. 3.1,б.

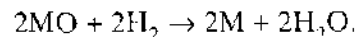
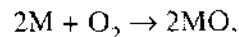
Для бимолекулярной реакции



стадийный механизм может осуществляться по схеме



По такой схеме иногда протекают реакции каталитического окисления, например, для окисления  $H_2$  на металлах  $M$ :

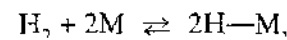


В отличие от таких стадийных (точнее, многостадийных) существуют одностадийные («слитные», или «ассоциативные») каталитические процессы, протекающие по схеме

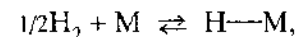


где  $(ABK)^*$  – промежуточный, или «активированный», комплекс, находящийся на вершине потенциального барьера (см. разд. 4.1). В этом случае каталитическая реакция протекает через один потенциальный барьер, как и на рис. 3.1,а, но с пониженным значением  $E$ . Снижение энергии активации при катализе является основной причиной ускорения каталитических реакций по сравнению с некаталитическими. Задача теории – установить причины такого снижения.

Элементарный акт (элементарная стадия) реакции – реакция, изменение состояния системы с переходом в другое состояние, требующее преодоления не более одного потенциального барьера. На рис. 3.1,б реакция состоит из двух элементарных стадий. Элементарную стадию принято записывать на молекулярном уровне. Например, диссоциативную адсорбцию водорода на двух соседних атомах  $M$  металла можно написать в виде:



но нельзя писать в виде:



так как это не имеет физического смысла, хотя такую запись и можно использовать в схемах механизма сложных реакций.

Скорость данной элементарной стадии равна разнице скоростей прямой ( $r_s$ ) и обратной ( $r_{-s}$ ) реакций

$$r = r_s - r_{-s}. \quad (3.11)$$

На потенциальной кривой (см. рис. 3.1) обратная реакция описывается той же координатой, что и прямая реакция, но в противоположном направлении. При этом система проходит через один и тот же потенциальный барьер, хотя затрата энергии для его преодоления будет разной, потому что уровни энергии исходных веществ (и продуктов реакции) в прямой и обратной реакциях будут разные. Разность энергий активации обратной ( $E_{-s}$ ) и прямой ( $E_s$ ) элементарных реакций, если прямая реакция – экзотермическая, а обратная – эндотермическая, равна теплоте ( $Q$ ) этой элементарной стадии.

$$E_{-s} - E_s = Q. \quad (3.12)$$

## 3.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Чтобы определить каталитическую активность, надо провести исследование кинетики изучаемой реакции в присутствии катализатора. Целью этих исследований является подбор активного катализатора, получение кинетических параметров для дальнейшего моделирования и перехода к практике, а также выяснение механизма реакции.

Измерение каталитической активности может осуществляться в реакторах двух основных типов: 1) статических в замкнутой системе и 2) проточных в открытой системе.

**Измерение в статическом реакторе.** Статический реактор заполняют реакционной смесью и катализатором, далее измеряют изменение состава смеси в реакторе. Если при реакции изменяется число молей или образуются легко конденсирующиеся вещества, удобно измерять изменение давления с помощью манометра. Непрерывный анализ смеси продуктов реакции проводят с помощью измерения теплопроводности, электропроводности (особенно при проведении реакции в жидкой фазе). Изучают также скорость реакции методом отбора малых проб смеси и последующего их анализа с помощью хроматографа, масс-спектрометра или химического анализа. Для того чтобы уменьшить влияние внешней диффузии в статическом реакторе, применяют циркуляцию газовой фазы или различного рода мешалки в жидкофазном реакторе. Если каталитический процесс не осложнен явлениями диффузии и теплопередачи, то определение кинетических параметров производят в такой же последовательности, как и для гомогенной реакции:

1) при постоянном объеме изучают зависимость  $p$  или  $c$  от времени,  $p(t)$  или  $c(t)$ , и строят кинетическую кривую;

2) по линейной анаморфозе кинетической кривой или по ее дифференцированию определяют константу скорости  $k$ ;

3) по зависимости скорости реакции от давления  $r(p)$  или концентрации  $r(c)$  определяют кинетический порядок  $n$ ;

4) по зависимости константы скорости от температуры  $k(T)$  (в координатах уравнения Аррениуса  $\lg k - 1/T$ ) вычисляют энергию активации  $E_a$ .

Статические реакторы обычно просты по устройству и позволяют обходиться небольшими количествами реакционной смеси. При отсутствии диффузионных осложнений, рассмотренных нами в разд. 3.6, катализатор в реакторе может быть в любом виде – в виде порошка, таблеток, пластинок или проволоки. Основной недостаток статического реактора – проведение реакции в нестационарном режиме. Если состав поверхности катализатора изменяется при изменении состава реакционной смеси (а такие случаи

встречаются часто), измерения в статическом реакторе дадут неправильные значения кинетических параметров.

**Измерение в проточном реакторе.** В реакторе смесь проходит с постоянной скоростью через трубку, заполненную катализатором. Состав смеси изменяется по длине катализатора из-за протекания реакции и из-за продольного перемешивания, но в каждом данном сечении трубки состав смеси постоянен и в первом приближении устанавливается стационарный состав катализатора. При изучении кинетики в проточном реакторе рассматривают не изменение концентрации реагентов во времени, а изменение в зависимости от координаты по длине реактора. Анализ продуктов происходит на выходе из реактора. Прохождение реагентов через слой катализатора характеризуется *объемной скоростью*  $u_v$ , равной отношению объема смеси, входящей в реактор в единицу времени  $V_0$  ( $\text{см}^3/\text{ч}$ ), к объему катализатора ( $V_k$ ,  $\text{см}^3$ ) и имеющей размерность обратного времени (обычно,  $\text{ч}^{-1}$ ):

$$u_v = V_0/V_k = 1/\tau. \quad (3.13)$$

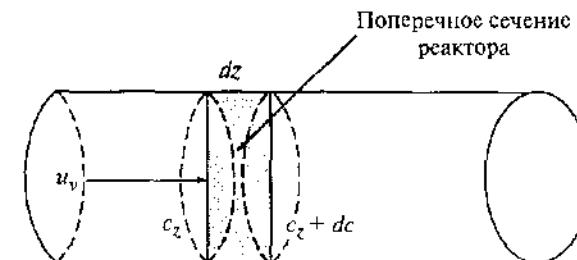
Величину  $\tau$  называют временем контакта. Ее не следует отождествлять с реальным временем пребывания молекулы в реакторе. При более рыхлом расположении катализатора в реакторе реальное время пребывания молекулы в реакторе может возрастать за счет большего свободного объема между зернами.

Различают два крайних варианта проточных реакторов: реакторы идеального вытеснения и реакторы полного смешения.

**Реакторы идеального вытеснения.** В реакторе идеального вытеснения (реактор типа поршня), рис. 3.2, отсутствует продольное перемешивание и в каждом сечении, перпендикулярном потоку реагентов, после некоторого начального периода устанавливается стационарный состав реагентов, соответствующий только протеканию каталитической реакции:  $(\partial c/\partial t)_z = u_v(\partial c/\partial z)_z = \text{const}$ .

Рис. 3.2. Схема реакционной зоны реактора идеального вытеснения

$u_v$  – объемная скорость реагента,  $c_z$  – концентрация реагента на расстоянии  $z$  от начала слоя катализатора



Примем, что на расстоянии  $z$  от начала слоя катализатора концентрация  $i$ -го реагента равна  $c_i$ . Тогда для элемента слоя реактора  $dz$  можно написать дифференциальное уравнение

$$\frac{dc}{dt} S_k dz = u_v \frac{\partial c}{\partial z} dz - r_v S_k dz, \quad (3.14)$$

где  $S_k$  – поперечное сечение реактора,  $r_v$  – скорость реакции, отнесенная к объему катализатора. Первый член в уравнении (3.14) соответствует потоку массы через элемент  $dz$  за счет изменения концентрации, второй член соответствует каталитической реакции. В стационарном состоянии изменение концентрации во времени внутри элемента  $dz$  равно нулю и уравнение (3.14) превращается в выражение

$$\frac{u_v}{S_k} \frac{dc}{dz} = u_l \frac{dc}{dz} = r_v, \quad (3.15)$$

где  $u_l = u_v/S_k$  – линейная скорость потока, или в долях  $x$  превращения компонента:

$$F(dx/dz) = r_v S_k, \quad (3.16)$$

где  $F$  (моль/с) – скорость потока на входе в реактор, или в расчете на массу катализатора  $m$ :

$$F(dx/dm) = r_m, \quad (3.17)$$

Примем теперь во внимание возможное изменение объема при каталитической реакции. В стехиометрической реакции



из  $m$  молей вещества А и  $n$  молей вещества В образуется  $p$  молей вещества С.

Обозначим

$$\delta = (m + n - p)/m. \quad (3.18)$$

Тогда, если объем реагирующей системы линейно связан с конверсией, для числа молей реагирующей системы  $N_r$  можно написать

$$N_r = N_A^0 (1 - \delta X_A), \quad (3.19)$$

где  $N_A^0$  – начальное полное число молей,  $\delta$  – степень изменения объема реакции, а  $X_A$  – конверсия вещества А в реакторе.

Из уравнения материального баланса вещества А в реакторе можно выразить число молей А как функцию от доли конверсии:

$$N_A = N_A^0 - X_A N_A^0 = N_A^0 (1 - X_A), \quad (3.20)$$

где  $N_A^0$  – начальное число молей вещества А на входе в реактор.

Из уравнений (3.19) и (3.20) определяем мольную долю вещества А в зависимости от конверсии  $X$  и коэффициента  $\delta$ :

$$\frac{N_A}{N_r} = \frac{N_A^0 (1 - X_A)}{N_r^0 (1 - \delta X_A)}. \quad (3.21)$$

При вводе чистого вещества А в реактор  $N_A^0 = N_r^0$ . Скорость реакции можно выразить в молях, превращенных за единицу времени в расчете на единицу массы катализатора. В случае реакции первого порядка

$$r_m = kp_A = kN_A P/N_r, \quad (3.22)$$

где  $P$  – полное давление в реакторе.

Вставив выражения (3.21) и (3.22) в уравнение (3.17) в интегральной форме, получим

$$m = \frac{F}{kP} \int_0^{X_A} \frac{1 - \delta X_A}{1 - X_A} dX_A = \frac{F}{kP} \left[ (1 - \delta) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \delta X_A \right], \quad (3.23)$$

По уравнению (3.23) можно вычислить массу катализатора  $m$ , необходимую для достижения заданной степени превращения  $X_A$  или необходимый объем катализатора, разделив массу на плотность  $\rho$  катализатора. Если стехиометрия такова, что  $\delta = 0$ , т.е. объем при реакции не изменяется, уравнение (3.23) превращается в выражение

$$m = \frac{F}{kP} \ln \frac{1}{1 - X_A}. \quad (3.24)$$

Уравнение (3.24) полностью идентично уравнению первого порядка для статической системы, где  $X_A$  заменяет  $t$ . Если же порядок реакции отличен от первого, для получения константы  $k$  выражение для скорости  $r_m$  или  $r_v$  следует вставлять в уравнения (3.16) или соответственно (3.17) и далее интегрировать.



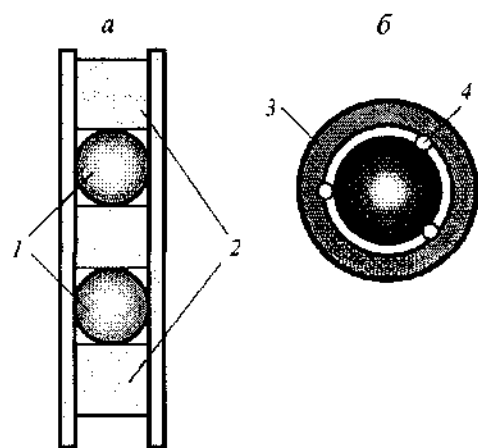


Рис. 3.3. Схема однородного реактора (а) и его поперечный разрез (б)

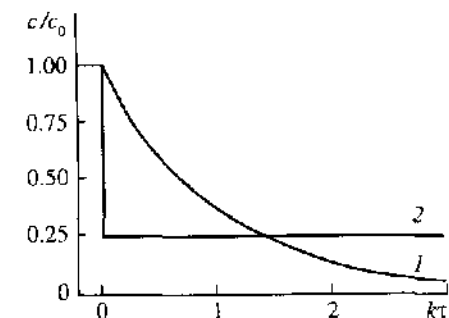
1 – катализатор, 2 – разбавитель, 3 – стенка трубки, 4 – направляющая проволока

Основные осложнения в применении реактора идеального вытеснения связаны с тепло- и массопереносом (диффузией), рассмотренными нами в разд. 3.6. На распределение скоростей потока в пустой трубке влияет вязкостное торможение вблизи стенки реактора (ламинарный или турбулентный поток). В присутствии катализатора этот эффект смягчается и распределение скоростей потока по диаметру реактора становится более однородным, но всегда остается пристеночный эффект. Измерения каталитической активности следует проводить в условиях, когда изменение линейной скорости при постоянном  $t$  не влияет на скорость реакции. Считается, что режим идеального вытеснения (поршневой) справедлив, если диаметр трубки по крайней мере в 30 раз больше размера зерна катализатора, хотя на практике это осуществить трудно.

Режим, близкий к идеальному вытеснению, удалось получить в реакторе, схема которого показана на рис. 3.3. В сечении такого реактора располагается лишь одно зерно, а по длине реактора – несколько зерен. Переменная зерна катализатора зернами инертного материала можно получить перемешивание, изотермичность и идеальное вытеснение.

**Реакторы полного смешения.** В реакторах полного смешения, или дифференциальных (безградиентных) реакторах, при сохранении постоянного потока реагентов применяют интенсивное перемешивание пространства с катализатором с помощью мешалок или циркуляцию с помощью поршневых, лопастных электромагнитных или других насосов. В результате состав и температура газовой или жидкой смеси над катализатором по всему реактору остается постоянной. На рис. 3.4 показано изменение концентрации реагирующего вещества по длине реактора идеального вытеснения (кривая 1) и полного смешения (кривая 2) для реакции первого порядка.

Рис. 3.4. Изменение концентрации реагирующего вещества в реакторах идеального вытеснения (1) и полного смешения (2) для реакции первого порядка



На рис. 3.5 изображен *проточно-циркуляционный реактор* со стеклянным поршневым электромагнитным насосом. В циркуляционный контур вводят реагенты с постоянной скоростью  $u$  и с такой же скоростью отводят продукты. Скорость циркуляции  $u_c$  должна во много раз превышать скорость поступления свежей смеси в реактор ( $u_c \gg u$ ). Состав циркулирующей смеси приблизительно постоянен, хотя может сильно отличаться от состава исходной смеси. При однократном прохождении через реактор превращению подвергается малая доля ( $\Delta x$ ) вещества. Скорость реакции

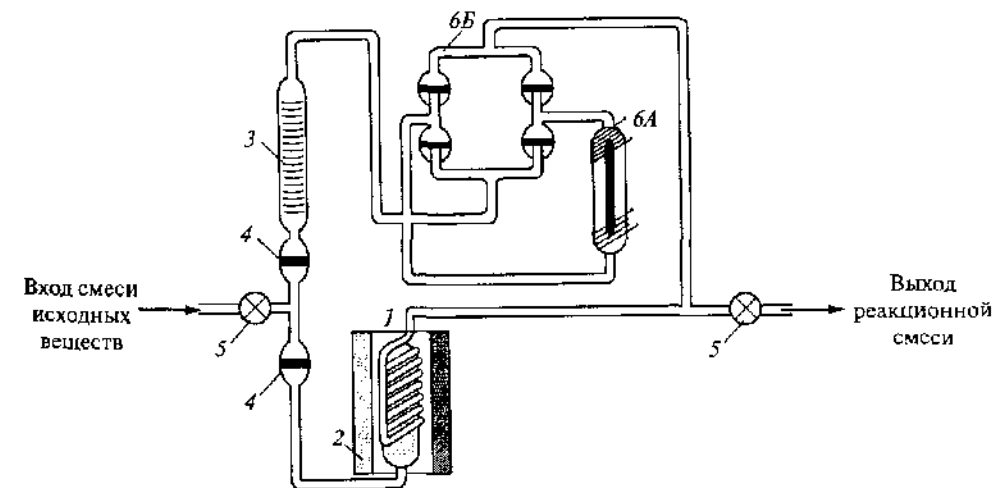


Рис. 3.5. Схема лабораторной проточно-циркуляционной установки со стеклянным поршневым циркуляционным насосом

1 – реактор с катализатором, 2 – печь, 3 – ротаметр, 4 – стеклянные фильтры, 5 – краны, 6 – циркуляционный насос (А – цилиндр, Б – клапанная коробка)

определяется по уменьшению концентрации исходных веществ или по увеличению концентрации продуктов реакции в потоке, выходящем из циркуляционного контура. Таким образом, скорость реакции получается сразу в дифференциальном виде

$$r = c_0 \frac{X_{\text{вх}} - X_{\text{к}}}{\tau} \approx c_0 \frac{dx}{dt}, \quad (3.25)$$

где  $c_0$  – начальная концентрация,  $X_{\text{вх}}$  – степень превращения реагента на входе, а  $X_{\text{к}}$  – степень превращения на выходе из контура. Расчет показывает, что, если мы хотим, чтобы в начале и конце реактора  $\Delta t$  составляло не более нескольких процентов, скорость циркуляции должна в сотни раз превышать скорость поступления смеси в циркуляционный контур. Заметим, что последнее требование в практике конструирования реакторов осуществить трудно.

Интенсивная циркуляция и высокие линейные скорости способствуют установлению постоянной температуры в реакторе, снимают искажения, связанные с внешней диффузией (хотя и не снимают внутридиффузионные осложнения), минимизируют неравномерность прохождения реакционной смеси по сечению реактора. Большим преимуществом реактора полного смешения являются его стационарность и проведение реакции при постоянном составе катализатора.

Для получения кинетического уравнения в реакторе полного смешения достаточно провести измерения скорости реакции при различных начальных концентрациях  $c_0$ , не прибегая к интегрированию, как в реакторе идеального вытеснения.

За границей распространены *реакторы со взбалтывающимся резервуаром* (stirred tank reactors). Катализатор внутри реакционного объема помещают в корзинку, подвергающуюся вращению или встряхиванию с большой скоростью. При этом вокруг катализатора создается большая турбулентность потока, способствующего изотермичности и равному доступу реагентов ко всем участкам внешней поверхности катализатора. Это также разновидность реактора полного смешения.

Дифференциальные реакторы с быстрой циркуляцией и перемешиванием применяют и для изучения жидкофазных реакций на твердых катализаторах.

Дифференциальным методом является также обычный проточный метод, в котором через малое количество катализатора проходит большой объем реагирующей смеси. При этом малое превращение  $\Delta X$  за единицу времени приближенно приравнивается к скорости реакции.

**Импульсный метод.** В импульсном методе исследования каталитической активности в поток инертного газа-носителя ( $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ), подаваемого на

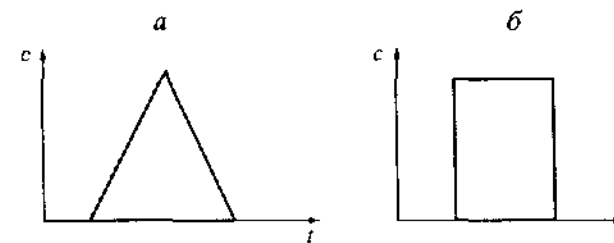


Рис. 3.6. Форма входящих импульсов в хроматографии

а) треугольный импульс, б) прямоугольный импульс

катализатор, вводят небольшое количество (импульс) реагентов, которое затем поступает в хроматографическую колонку для разделения реагентов и продуктов реакции, анализируемых далее кондуктометрическим, инфракрасно-спектроскопическим или иным способом. Входящий импульс имеет определенную форму: прямоугольную, треугольную и т.д. (рис. 3.6), определяемую методом и скоростью введения порции реагента в поток. После прохождения импульса через реактор и хроматограф импульс размывается и форма его изменяется. На основании измерения изменений формы импульса, времени его выхода из колонки и площади можно определить кинетические параметры изучаемой реакции. В простейшем случае измеряется степень превращения ( $\alpha$ ), равная отношению площадей пиков реагента с катализатором и после хроматографа без катализатора ( $\alpha = S_{\text{к}}/S_{\text{хр}}$ ) и далее производится проверка соответствия полученных зависимостей уравнению нулевого, первого, второго порядка и т.д.

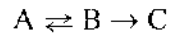
На практике импульсные методы для изучения кинетики каталитических реакций используют редко из-за их нестационарности: при прохождении импульса и вслед за ним инертного газа состав катализатора обычно изменяется. Главное преимущество импульсного метода – его быстрота, экспрессность: время одного опыта соответствует времени прохождения импульса и анализа и составляет несколько минут. Благодаря такой экспрессности импульсный метод очень широко применяют для первоначального подбора (скрининг) катализаторов, который лимитирует не столько оценка их активности, сколько приготовление образцов.

Поскольку в импульсном методе количество вещества в импульсе нередко бывает одного порядка с числом активных центров, импульсные методы адсорбции и десорбции удобно использовать для селективного измерения удельной поверхности разных фаз катализатора, для изучения отравления катализаторов.

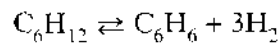
Интересной разновидностью импульсного метода является проведение каталитической реакции в хроматографическом (разделительном) режиме.

Если длительность импульса  $\tau_{\text{и}}$  много меньше времени контакта  $\tau$  ( $\tau_{\text{и}} \ll \tau$ ), то при сильной адсорбции исходные вещества и продукты реакции могут разделиться не только в хроматографе, но и в самом реакторе на слое катализатора до хроматографа.

В термодинамически неблагоприятной обратимой реакции



можно осуществить сдвиг равновесия за счет постоянного отвода продукта В на центры поверхности, более прочно адсорбирующие этот продукт. С.З. Рогинский и сотрудники показали, что термодинамически неблагоприятную при 150–250 °С реакцию дегидрирования циклогексана в бензол



на катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно практически нацело сдвинуть вправо, если осуществлять реакцию импульсно, пуская циклогексан порциями в потоке инертного газа. В зоне реакции при этом концентрация адсорбированных веществ существенно понижена за счет постоянного отвода продукта реакции H<sub>2</sub>. На рис. 3.7 представлена типичная «каталитическая» хроматограмма при 140 °С: данные детектирования непосредственно после реактора без разделения в хроматографе. Видно, что бензол и циклогексан выходят из реактора раздельно. На рис. 3.8 сопоставлены зависимости степени превращения циклогексана в бензол ( $\alpha$ ) от  $\lg(1/c)$  для равновесной кривой, полученной в хроматографическом режиме и кривой, полученной в проточном стационарном режиме.

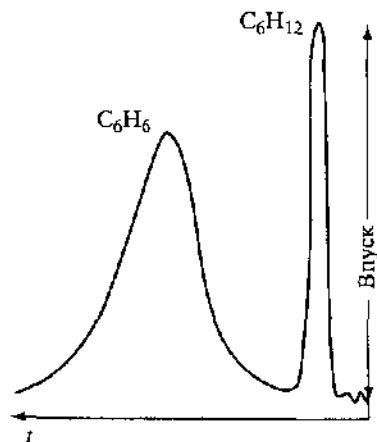
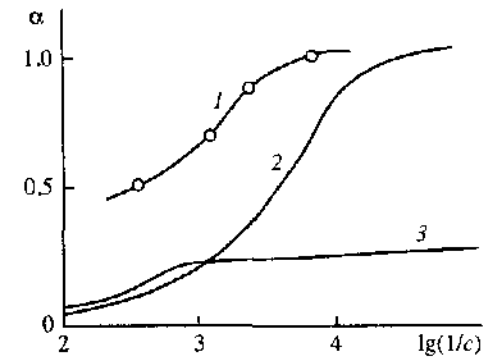


Рис. 3.7. «Каталитическая» хроматограмма, полученная при дегидрировании циклогексана в бензол на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рис. 3.8. Зависимость степени превращения циклогексана в бензол на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от  $\lg(1/c)$

1 — хроматографический режим, 2 — равновесная кривая, 3 — в проточной установке



**Катализ в кипящем (псевдооживленном, флюидном) слое.** До сих пор мы рассматривали каталитические реакторы с неподвижным слоем, в которых катализатор находился в виде неподвижных таблеток, гранул, порошков или зерен достаточно крупных размеров. От таких реакторов отличаются *реакторы с кипящим слоем*, где частички катализатора размером 0,1–1,0 мм и меньше витают в потоке реакционной смеси (рис. 3.9).

При небольших линейных скоростях потока ( $u_l$ ) порошок катализатора лежит на дне реактора. При увеличении  $u_l$  до критического значения  $u_{\text{кр}}$  сила гидравлического сопротивления потоку реагентов становится равной

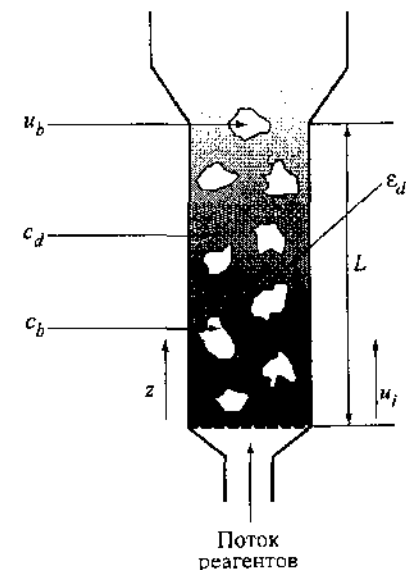


Рис. 3.9. Двухфазная модель кипящего слоя

$u_b$  — скорость движения пузырей,  $c_d$  — концентрация плотности фазы реагентов,  $c_b$  — концентрация пузырей,  $\epsilon_d$  — объемная доля плотной фазы,  $u_l$  — скорость потока газа

массе частиц катализатора, слой приобретает текучесть и переходит в псевдооживленное состояние. Для частиц размером меньше 0.1 мм справедливо приближенное соотношение  $u_{кр} \sim d^2$ , для частиц размером больше 1 мм  $u_{кр} \sim \sqrt{d}$ , где  $d$  – диаметр частицы (мм). По достижении второй критической скорости ( $u_{кр, кр}$ ), превышающей первую ( $u_{кр}$ ) в десятки раз, кипящий слой разрушится и частички катализатора будут уноситься потоком из реактора.

При увеличении  $u$ , но еще ниже  $u_{кр, кр}$ , доля свободного объема возрастает, а концентрация частиц катализатора в единице объема реактора уменьшается. При этом в кипящем слое в больших промышленных реакторах появляются полые неоднородности – пузыри – и слой напоминает кипящую жидкость (см. рис. 3.9). Их размеры (обычно 3–50 см), число, динамика образования и разрушения влияют на процессы смешения частиц катализатора с реакционной смесью, а следовательно, и на скорость каталитической реакции. Появление пузырьков неблагоприятно для катализа, потому что позволяет части газа проходить мимо катализатора.

Одно из основных преимуществ реакторов с кипящим слоем – высокая интенсивность теплообмена частиц со стенками реактора и между частицами. В результате интенсивного перемешивания частиц в большинстве случаев (кроме очень сильноэкзотермических реакций) кипящий слой катализатора практически изотермичен. Отсутствуют и внешнEDIффузионные осложнения. В реакторе с кипящим слоем можно достичь больших степеней превращения, чем в реакторе с неподвижным слоем при том же количестве катализатора. Для промышленных реакторов следует отметить и простоту нагрева или охлаждения слоя. Преимуществом является также простота загрузки и перемещения катализатора. Это особенно важно в тех случаях, когда достаточно короткие циклы катализа должны сменяться циклами регенерации, как, например, в кипящем слое катализатора при каталитическом крекинге (FCC – fluid catalytic cracking см. разд. 6.6).

В случае реакций каталитического окисления преимуществом кипящего слоя является также его взрывобезопасность: благодаря пламягасящим свойствам такого слоя некоторые реакции можно осуществлять за пределами взрываемости.

Недостаток кипящего слоя – истираемость частиц в слое, что приводит к увеличению расхода катализатора. С одной стороны, унос из слоя мелких частиц осложняет осуществление каталитического процесса и приводит к затратам на очистку выходящих продуктов от катализаторной пыли. С другой стороны, обновление катализатора при добавлении новой порции, вместо унесенной в виде пыли, способствует регенерации и восстановлению активности.

Аналогом реактора с кипящим слоем твердого катализатора является *суспензионный реактор* для жидкофазных реакций (slurry reactor), в котором газ проходит через реактор с частичками твердого катализатора (размером 0.1–1.0 мм), суспендированными в жидкости. Его преимущества перед реактором с неподвижным слоем: более однородная температура, удобство теплоотвода для сильноэкзотермических реакций, снятие внешнEDIффузионных ограничений. В таких реакторах удобно осуществлять непрерывное перемешивание, но трудно удалять продукт, оставляя твердый высокодисперсный катализатор в реакторе. В случае особенно активных катализаторов их количество бывает столь мало, что катализатор выводят вместе с продуктом, не разделяя их.

### 3.3. СТАЦИОНАРНЫЙ И КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМЫ КАТАЛИЗА

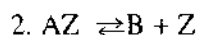
При рассмотрении реакторов различных типов нами было отмечено, что проточные каталитические реакторы описывают стационарный режим катализа, а статический и импульсный реакторы – нестационарный режим. В общем виде стационарным является такой режим, когда в заданном интервале времени в каждой точке реакционного пространства свойства системы не изменяются. Такими свойствами могут быть состав реакционной смеси, скорость реакции, состояние поверхности катализатора. Частным и предельным случаем стационарности является химическое равновесие в заданных условиях.

Понятие «стационарность» относится и к образованию, и к распаду промежуточных соединений. Для концентрации  $z$  каждого из промежуточных соединений в стационарном режиме соблюдается равенство

$$dz_j/dt = 0, \quad (3.26)$$

означающее, что алгебраическая сумма скоростей образования и распада промежуточных соединений равна нулю. Если составить такие равенства для каждого из промежуточных соединений, для линейных механизмов можно выразить концентрации промежуточных соединений через текущие концентрации реагентов, определяемые экспериментально, далее получить аналитическое выражение для скорости реакции и в первом приближении подтвердить или опровергнуть предполагаемый механизм реакции. Это *метод квазистационарных концентраций, или принцип М. Боденштейна* (1913 г.).

Рассмотрим, например, реакцию  $A \rightarrow B$ , протекающую на центрах  $Z$  через две обратимые стадии:



Обозначим концентрации реагентов через  $a$  и  $b$ , концентрации промежуточных веществ, свободных центров катализатора  $Z$  через  $z$ , а занятых центров  $AZ$  – через  $z_1$ , константы скорости прямой и обратной реакций – через  $k_1$  и  $k_{-1}$ ,  $k_2$  и  $k_{-2}$  для реакций (1) и (2) соответственно. Общая концентрация всех центров  $z_0$  в стационарном режиме постоянна:

$$z + z_1 = z_0 \quad (3.27)$$

Тогда, используя принцип Боденштейна (3.26), напишем систему уравнений:

$$\begin{aligned} dz/dt &= -k_1 a z + k_{-1} z_1 + k_2 z_1 - k_{-2} b z = 0, \\ dz_1/dt &= k_1 a z + k_{-2} b z - k_{-1} z_1 - k_2 z_1 = 0. \end{aligned} \quad (3.28)$$

При условии равенства (3.26) решение дифференциальных уравнений заменяется на решение алгебраических уравнений. Из системы (3.28) получаем

$$z = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1 a + k_{-2} b + k_2 + k_{-1}} z_0 \quad (3.29)$$

$$z_1 = \frac{k_1 a + k_{-2} b}{k_2 + k_{-2} b + k_2 + k_{-1}} z_0$$

и далее выражение для скоростей стадий, уже не содержащее концентраций промежуточных соединений  $z$  и  $z_1$ ,

$$r_1 = r_2 = z_0 \frac{k_1 k_2 a - k_{-1} k_{-2} b}{k_2 + k_{-1} + k_1 a + k_{-2} b} \quad (3.30)$$

Промежуточные соединения, удовлетворяющие условию (3.26), иногда называют боденштейновскими продуктами. Квазистационарный режим, при котором соблюдается условие (3.26), осуществляется, если время жизни каждого из промежуточных соединений ( $\tau^*$ ) значительно меньше време-

ни протекания реакции, т.е. необходимо, чтобы промежуточные соединения могли многократно образовываться и разлагаться с сохранением постоянной концентрации во времени.

В принципе стационарность характерна для открытых систем (проточные реакторы). Однако принцип Боденштейна (3.26) применяли и для закрытых систем. Квазистационарный режим в них может осуществляться, если изменение концентрации промежуточных соединений в каждый момент времени будет отвечать условию (3.26) по отношению к также изменяющимся концентрациям реагентов. В условиях реакции может возникнуть такая ситуация, когда лишь часть промежуточных соединений удовлетворяет условию стационарности, а другая часть – это более долгоживущие соединения. Естественно, при этом снижается число дифференциальных уравнений типа (3.28). В системе останутся только уравнения для истинно боденштейновских продуктов.

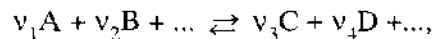
Принцип квазистационарных концентраций Боденштейна широко использовался для получения кинетических уравнений и проверки гипотез о механизме реакции, о возможном участии в реакции того или иного промежуточного соединения. Основные сложности в применении его для катализа связаны с отклонениями концентрации промежуточных веществ от постоянного их значения вследствие изменения активности катализатора, отравления поверхности, изменения внешних условий и т. д.

Принцип квазистационарности Боденштейна мы фактически использовали при выводе изотермы адсорбции Ленгмюра (разд. 2.2). Уравнение (2.10) характеризует нулевую скорость образования промежуточного вещества, комплекса адсорбируемого вещества с адсорбентом. Принцип Боденштейна лежит и в основе ленгмюровской кинетики каталитических реакций, к описанию которой мы теперь приступаем.

В последнее время принцип Боденштейна применяется для изучения механизма редко. Это вызвано тем, что в катализе (как и в гомогенной кинетике) появились физические методы, позволяющие прямо измерить промежуточные соединения, вместо того чтобы строить различные гипотезы об их образовании на основе принципа стационарности.

### 3.4. ЛЕНГМЮРОВСКАЯ КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Закон действующих масс.** В 1867 г. К. Гульдбергом и П. Вааге был открыт закон действующих масс, установивший связь между концентрациями реагирующих веществ и продуктов реакции при равновесии. Для реакции



где  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты, равновесие может быть описано как

$$\frac{[A]^{\nu_1}[B]^{\nu_2}\dots}{[C]^{\nu_3}[D]^{\nu_4}\dots} = K_p, \quad (3.31)$$

где  $K_p$  – константа равновесия, а  $[A]$ ,  $[B]$  и т. д. – концентрации веществ, участвующих в реакции. Последние могут быть выражены в виде активностей  $a_i$ , давлений  $p_i$ , концентраций в растворе  $c_i$ . Поскольку для идеальных газов  $p_i = c_i RT$  (а нами будут рассмотрены, в основном, газовые реакции), в дальнейшем будут употребляться парциальные давления  $p_i$ .

В химической кинетике закон действующих масс применяют для выражения зависимости скорости реакции



от концентраций (или давлений) реагентов

$$r = k p^{\nu_1} p^{\nu_2} \dots, \quad (3.32)$$

где  $k$  – константа скорости, а стехиометрические коэффициенты  $\nu_1, \nu_2, \dots$  представляют собой кинетические порядки реакции по веществам  $A, B$  и т. д. Основным отличием применения закона действующих масс к равновесию и к кинетике является то, что в равновесии соотношение (3.31) справедливо всегда, применимо к простым и к сложным реакциям, путь к достижению равновесия несуществен, в кинетике же соотношение (3.32) применимо лишь к элементарным реакциям. Реакцию (I) поэтому следует рассматривать как элементарную. Соотношение между константами скорости прямой и обратной реакций

$$K_p = k_1/k_{-1}, \quad (3.33)$$

вытекающее из закона действующих масс (3.31) и (3.32), применимо только к элементарным реакциям. Именно на основании соотношения (3.33) и был сделан первоначальный вывод закона действующих масс для равновесия. Для сложных реакций в общем случае закон действующих масс (3.32) неприменим, хотя в отдельных случаях может соблюдаться.

Принято отличать молекулярность реакции от кинетического порядка.

*Кинетическим порядком* по данному веществу называют показатель степени в уравнении (3.32), обычно находимый экспериментально по зависимости скорости реакции от давления  $p$  или концентрации  $c$ . Таким образом, бывают реакции первого, второго, дробного, даже нулевого порядка, когда скорость не зависит от концентрации данного компонента, или отрицательного порядка, когда концентрация реагента находится в знаменателе кинетического уравнения.

В отличие от порядка реакции *молекулярность* определяется числом частиц, реально участвующих в элементарной реакции. Элементарными могут быть только моно-, би- и очень редко тримолекулярные реакции. Никаких дробных или нулевых молекулярностей не бывает.

**Закон действующих поверхностей.** Формальным аналогом закона действующих масс в кинетике гетерогенно-каталитических реакций или, в общем случае, в кинетике процессов на твердых поверхностях является *закон действующих поверхностей*. Этот термин был предложен И. Ленгмюром в 1918 г. применительно к реакциям частиц (молекул или атомов) на поверхности твердого тела, состоящей из определенного числа статистически расположенных адсорбционных центров, каждый из которых удерживает в адсорбированном состоянии одну частицу (молекулу или атом). Каталитическая реакция протекает за счет превращения этой молекулы на данном центре или за счет взаимодействия с другой молекулой на соседнем центре. При этом частицы, адсорбированные на соседних центрах, не взаимодействуют друг с другом (если они не вступили в реакцию). В общем случае в реакции участвуют как адсорбированные молекулы  $A, B$  и т. д., так и свободные центры  $Z$



и для скорости каталитической реакции  $r_k$  на адсорбционных центрах  $Z$  поверхности по закону действующих поверхностей можно написать

$$r_k = k_s z \theta_A^{\nu_1} \theta_B^{\nu_2} \theta_Z^{\nu_3} \dots, \quad (3.34)$$

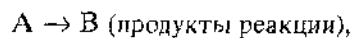
где  $z$  – общее число адсорбционных центров на единице поверхности;  $\theta_A, \theta_B$  – доля центров, заполненных адсорбированными веществами  $A$  и  $B$ ,  $\theta_Z$  – доля свободных центров. Реакция протекает в мономолекулярном слое, поэтому  $\theta_A + \theta_B + \theta_Z + \theta_{\dots} = 1$ . В частном случае закон действующих поверхностей описывает и процессы адсорбции, если  $\nu_1 = \nu_2 = 0$ , и десорбции, если  $\nu_2 = \nu_3 = 0$ .

Ограничений на применение закона действующих поверхностей к кинетике каталитических реакций еще больше, чем на применение закона дей-

ствующих масс к кинетике гомогенных реакций. Во-первых, адсорбционный слой не является идеальным и предположение о равноценности, статистическом беспорядке всех центров не подтверждается экспериментами. Во-вторых, как правило, заполнения  $\theta_i$  экспериментально измерить трудно. Лишь в последнее время появились спектральные методы определения числа адсорбированных молекул (см. об этом в разд. 3.9). В-третьих, в реальных реакциях на поверхности, кроме заполнений  $\theta_i$  и концентрации свободных центров  $\theta$ , в уравнение (3.34) часто входят также парциальные давления компонентов  $p_i$ , когда молекула реагирует прямо из газовой фазы. Последние достижения в исследовании кинетики гетерогенно-каталитических реакций показывают, что они могут протекать на границах островков, поверх прочносвязанного адсорбционного слоя, по типу цепных реакций с иницированием и обрывом. Некоторые из таких механизмов, не укладывающиеся в закон действующих поверхностей, будут рассмотрены нами далее.

**Кинетика и механизм Ленгмюра–Хиншеллуда и Или–Ридила.** В простейших случаях для описания гетерогенно-каталитических реакций применяют закон действующих поверхностей (3.34) и для описания зависимостей заполнения поверхности  $\theta_i$  от парциальных давлений  $p_i$  – изотерму адсорбции Ленгмюра (2.10).

Предположим, что для простейшей мономолекулярной реакции



скорость реакции  $r$  определяется превращением на поверхности адсорбированного вещества А. Если скорости адсорбции, десорбции, диффузии не влияют на суммарную скорость реакции, а продукты реакции не адсорбируются, получаем уравнение

$$r = \frac{dp_B}{dt} = k_s z \theta_A = k' \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}, \quad (3.35)$$

где  $b_A$  – адсорбционный коэффициент вещества А,  $k_s$  – константа скорости,  $k' = k_s z$ .

Для бимолекулярной реакции



аналогичным образом можно написать

$$r = \frac{dp_C}{dt} = k_s z \theta_A \theta_B = k'' \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \frac{b_B p_B}{1 + b_B p_B}, \quad (3.36)$$

если вещества А и В адсорбируются на разных активных центрах.

Кинетику каталитических реакций, соответствующую уравнениям (3.35) и (3.36) на однородных центрах поверхности, принято называть *кинетикой Ленгмюра–Хиншеллуда*, а механизм реакции, в которой участвуют только адсорбированные молекулы, называют *адсорбционным механизмом*, или *механизмом Ленгмюра–Хиншеллуда*.

Из уравнений (3.35) и (3.36) вытекают два предельных случая.

Если  $b_A p_A \ll 1$ , уравнение (3.35) превращается в уравнение первого порядка

$$r = k' b_A p_A = \text{const} \cdot p_A. \quad (3.37)$$

В этом случае молекулярность реакции совпадает с порядком и скорость реакции пропорциональна давлению или, как говорят, находится в области Генри. Лишь малая доля центров заполнена адсорбатом, большая же часть свободна ( $\theta_A \approx 0$ ,  $\theta_Z \sim 1$ ).

В случае больших заполнений  $\theta_A \approx 1$ ,  $\theta_Z \approx 0$  и  $b_A p_A \gg 1$ , а скорость реакции

$$r = k' = \text{const}, \quad (3.38)$$

т.е. не зависит от давления. Таким образом, реакция, являясь мономолекулярной, протекает по нулевому порядку.

Подобные случаи можно рассмотреть и для бимолекулярной реакции. При малых заполнениях веществом А и веществом В

$$r = k_s z \theta_A \theta_B = k'' b_A p_A b_B p_B, \quad (3.39)$$

т.е. реакция протекает бимолекулярно с первым порядком по каждому веществу. Если же  $b_A p_A \gg 1$  и  $b_B p_B \gg 1$ , получаем независимость от давления каждого из реагентов,  $r = \text{const}$ , или бимолекулярную реакцию, протекающую по нулевому порядку. Можно также получить отрицательный порядок по одному из компонентов, в том числе по продукту реакции С. При большой адсорбции вещества С имеем  $b_C p_C \gg (1 + b_A p_A + b_B p_B)$  и скорость реакции будет выражена уравнением

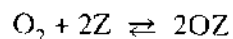
$$\begin{aligned} r &= k'' \theta_A \theta_B = k'' \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C} \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C} \cong \\ &\cong k'' \frac{b_A p_A b_B p_B}{(b_C p_C)^2}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Таким образом, если реакция протекает по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда, отсутствие зависимости скорости реакции от давления компонентов указывает на полное заполнение поверхности. Линейная же зависимость скорости от давления указывает на малое заполнение, т.е. большая часть поверхности свободна от адсорбированных веществ. На практике нередко наблюдаются дробные зависимости

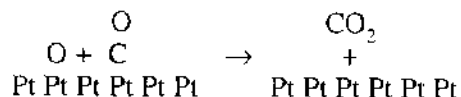
$$R = kp_A^m p_B^n \quad (3.41)$$

где  $n < 1$  и  $m < 1$ . Под такой зависимостью может скрываться аппроксимация средней части изотермы Ленгмюра (2.10) или дробная изотерма Фрейндлиха (2.8), которая, как мы указывали, может быть следствием неоднородности поверхности по теплотам адсорбции.

Еще одна причина появления дробных показателей степени – равновесная диссоциативная адсорбция одного из компонентов реакции. Такие случаи часто наблюдаются в реакциях с участием двухатомных молекул  $H_2$ ,  $O_2$ , когда диссоциация происходит с участием двух центров поверхности Z.



После диссоциативной адсорбции в реакции участвуют атомы. Например, доказано, что с участием адсорбированных атомов кислорода протекает окисление CO на платине.



Если CO и O адсорбируются на одних и тех же центрах Pt, уравнение скорости реакции при адсорбционном механизме

$$r = k \frac{b_{CO} p_{CO}}{1 + b_{CO} p_{CO} + b_O p_{O_2}^{1/2}} \frac{b_O p_{O_2}^{1/2}}{1 + b_{CO} p_{CO} + b_O p_{O_2}^{1/2}} \quad (3.42)$$

будет таким, что при  $b_{CO} p_{CO} \gg 1 + b_O p_{O_2}^{1/2}$  оно даст дробный порядок по давлению кислорода и отрицательный по давлению CO.

$$r = \text{const} \cdot p_{O_2}^{1/2} / p_{CO} \quad (3.43)$$

Из уравнений (3.36)–(3.40), описывающих крайние случаи адсорбции при больших и малых давлениях, вытекают простые соотношения между

энергией активации каталитической реакции  $E$  и теплотой адсорбции  $Q = -\Delta H$ , если адсорбция неактивированная. Учитывая, что  $k = k_0 e^{-E/RT}$ , а  $b_i = b_{i0} e^{+Q_i/RT}$ , из уравнений (3.36)–(3.39) вытекают следующие соотношения.

При малых заполнениях из уравнений (3.36) и (3.39) получаем соответственно

$$E_k = E_0 - Q_A \quad (3.44)$$

и

$$E_k = E_0 - Q_A - Q_B, \quad (3.45)$$

т.е. измеряемая энергия активации  $E_k$  уменьшена на величину теплоты адсорбции компонентов реакции A и B. Величины  $E_k$  принято называть кажущимися, а  $E_0$  – истинными энергиями активации.

При больших заполнениях теплоты адсорбции не входят в значения энергии активации и в соответствии с уравнением (3.38) получаем

$$E_k = E_0, \quad (3.46)$$

а для случая, соответствующего уравнению (3.40), – большой адсорбции продукта реакции C и малой адсорбции A и B, получаем

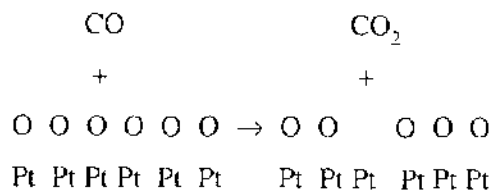
$$E_k = E_0 - Q_A - Q_B + 2Q_C \quad (3.47)$$

Величина  $Q_i$  входит в значения кажущейся энергии активации (3.44), (3.45) и (3.47), потому что температура влияет не только на реакцию способность адсорбированных соединений, определяемую константой скорости, но и на степени заполнения поверхности этими соединениями, определяемые теплотами адсорбции. Экспериментально измеряемая энергия активации гетерогенно-каталитической реакции, таким образом, даже на однородной поверхности обычно является сложной величиной. В большинстве случаев она не связана однозначно с высотой потенциального барьера элементарной реакции, как это наблюдается в гомогенных реакциях.

Д. Или и Э. Ридил показали, что, наряду с адсорбционным, существует также ударный механизм (механизм Или–Ридила) реакции, при котором молекула, не адсорбируясь, вступает во взаимодействие с адсорбированной молекулой или атомом прямо из газовой фазы. Было показано экспериментально, что окисление CO на Pt при высоком давлении кислорода



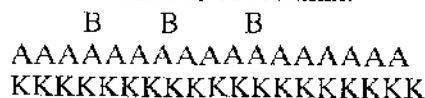
протекает путем удара молекулы CO о слой адсорбированного кислорода, заполняющего поверхность Pt.



В соответствии с таким ударным механизмом в уравнение скорости реакции войдет давление оксида углерода в первой степени

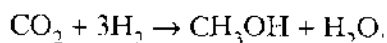
$$r = k p_{\text{CO}} \quad (3.48)$$

**Катализ с участием прочнохемосорбированных молекул.** В рамках ленгмюровской кинетики рассматривались и более сложные случаи. Согласно А.Я. Розовскому, в катализе распространены ситуации, когда один из компонентов реакции А + В, например А, прочно хемосорбирован на поверхности катализатора К, а второй компонент, В, реагирует с ним из менее прочносвязанного состояния.

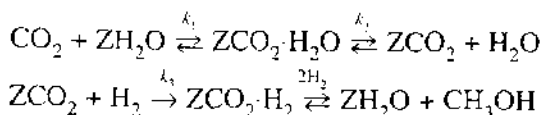


Формально-кинетически этот случай похож на ударный механизм Или-Риддила, но компонент В реагирует не из газовой фазы, а из состояния слабой связи, что доказывается также и наблюдениями поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии.

По такому механизму протекает, в частности, гидрирование CO<sub>2</sub> в метанол на Cu-Zn-Al-O-катализаторе.



Поверхность катализатора, согласно Розовскому, покрыта в условиях реакции прочнохемосорбированным слоем H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Синтез метанола происходит с участием хемосорбционных комплексов ZCO<sub>2</sub> и ZH<sub>2</sub>O, где Z – центр адсорбции, и слабосвязанного водорода, который образует с CO<sub>2</sub> комплекс CO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub> (возможно формаат).



Лимитирующая стадия (см. разд. 3.5) здесь указана одной стрелкой.

Из этой схемы вытекает кинетическое уравнение (3.49), подтвержденное экспериментально,

$$r = \frac{k_3 p_{\text{H}_2}}{1 + K_{-2} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{-2} p_{\text{H}_2\text{O}} / K_1 p_{\text{CO}_2}} \quad (3.49)$$

Давление водорода здесь входит в первой степени, т.е. уравнение похоже на кинетику Или-Риддила.

Из этого примера ясно, что на основании формально-кинетического уравнения в большинстве случаев нельзя делать вывод о механизме гетерогенно-каталитической реакции. Между механизмом реакции и ее кинетическим уравнением однозначного соответствия нет, хотя справедливо обратное: если экспериментально найденное кинетическое уравнение не соответствует предложенному механизму, этот механизм следует отбросить.

### 3.5. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ТЁМКИНУ

**Кинетически обратимые и необратимые стадии. Лимитирующая стадия.** В кинетике Ленгмюра-Хиншеллуда, рассмотренной нами в предыдущем разделе, использовали представления о равновесной изотерме адсорбции Ленгмюра. В действительности в многостадийных процессах адсорбция (и тем более десорбция) в большинстве случаев имеет активированный характер и может влиять на общую скорость реакции.

Скорость элементарной стадии ( $r$ ) равна разнице скоростей прямой ( $r_+$ ) и обратной ( $r_-$ ) реакций.

$$r = r_+ - r_- \quad (3.50)$$

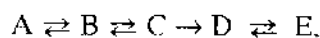
Если прямая и обратная реакции протекают с близкими скоростями ( $r_+ \approx r_-$ ), то стадия является обратимой и уравнение этой стадии принято изображать двойными стрелками

реагенты  $\rightleftharpoons$  продукты.

Если же  $r_+ \gg r_-$ , стадия является кинетически необратимой и изображается одной стрелкой

реагенты  $\rightarrow$  продукты.

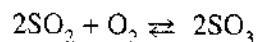
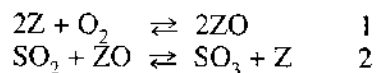
Если реакция протекает через несколько стадий



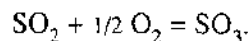
причем для одной из них (в данном примере  $C \rightarrow D$ ), далекой от равновесия, установление стационарного состояния происходит медленно, а в остальных – быстро, эта медленная стадия называется *лимитирующей*. Скорость и закономерности всего процесса определяются закономерностями лимитирующей стадии  $C \rightarrow D$ , так как механизм установления равновесия в быстрых стадиях  $A \rightleftharpoons B$ ,  $B \rightleftharpoons C$ ,  $D \rightleftharpoons E$  несуществен.

**Маршруты реакции и стехиометрические числа.** Для анализа сложных реакций М.И. Тёмкин предложил использовать понятия «стехиометрическое число» и «маршрут реакции». *Стехиометрическое число* показывает, сколько раз должна повториться данная стадия при осуществлении одного элементарного акта реакции.

Рассмотрим в качестве примера окисление  $SO_2$  на Pt-катализаторе, протекающее по следующей схеме:

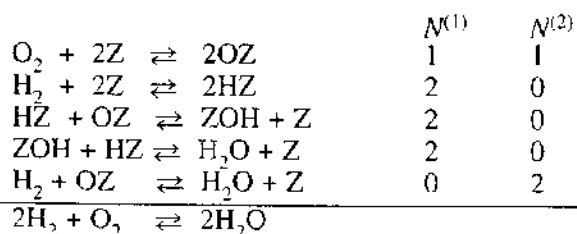


Набор стехиометрических чисел стадий, приводящий к суммарному уравнению брутто-процесса, был назван Ю. Хориути *маршрутом реакции*. Сумма уравнений обеих стадий дает уравнение суммарной реакции, если мы умножим каждую стадию на ее стехиометрическое число 1 или 2 (стоящее справа от уравнения), соответствующее одному маршруту  $N^{(1)}$ . Другая пара стехиометрических чисел, 1/2 и 1, будет соответствовать другому написанию суммарного уравнения



Обе схемы эквивалентны и соответствуют одному и тому же маршруту реакции, но первая схема позволяет написать промежуточное соединение (ZO). Поэтому стехиометрические числа должны быть целыми числами. Стехиометрическое число реакции здесь будет равно двум.

Рассмотрим другой пример: окисление водорода на Pt с образованием воды



В этом случае реакция может протекать по двум маршрутам: маршруту  $N^{(1)}$  по адсорбционному механизму Ленгмюра–Хиншеллвуда и маршруту  $N^{(2)}$  по ударному механизму Или–Ридила. Эти маршруты существенно различны, хотя они приводят к одному и тому же конечному уравнению. Стехиометрическое число реакции в обоих случаях равно двум.

Кроме материального баланса между реагентами и продуктами должен быть еще баланс по числу активных центров. В приведенном примере окисления водорода общее число свободных и занятых центров должно быть равно числу центров  $N$  на поверхности,

$$[N] = [Z] + [OZ] + [HZ] + [ZOH]. \quad (3.51)$$

**Скорость реакции в стационарном состоянии.** В стационарном состоянии (например, в проточном реакторе – см. разд. 3.2) концентрации всех реагентов и промежуточных веществ постоянны во времени в любом объеме реакционного пространства. Образование молекулы промежуточного вещества в одной реакции должно быть компенсировано ее потреблением в следующей реакции последовательности. Скорости всех стадий при стационарном протекании должны быть равны и определяться скоростями по основным маршрутам.

При протекании реакции по одному маршруту чистая скорость  $i$ -й стадии ( $r$ ) будет равна разнице скоростей прямой ( $r_i$ ) и обратной ( $r_{-i}$ ) стадий.

$$v_i r = r_i - r_{-i}, \quad (3.52)$$

где  $v_i$  – стехиометрическое число этой стадии.

Аналогичным образом, для  $j$ -й стадии

$$v_j r = r_j - r_{-j}. \quad (3.53)$$

Скорость одномаршрутной реакции может быть выражена скоростью любой из стадий, деленной на ее стехиометрическое число.

$$r = (r_i - r_{-i})/v_i = (r_j - r_{-j})/v_j = (r_k - r_{-k})/v_k = \dots \quad (3.54)$$

При протекании реакции по нескольким независимым маршрутам участие в них данной стадии определяется числом ее повторений, необходимых для однократного осуществления реакции по каждому из маршрутов. Общая скорость данной стадии получается суммированием по  $p$  основным маршрутам

$$r = r_1 - r_{-1} = \sum_{p=0}^n v_1^{(p)} r^{(p)}, \quad (3.55)$$

где  $r^{(p)}$  – скорость реакции по  $p$ -му маршруту.

Рассмотрим простой случай одномаршрутной двухстадийной каталитической реакции  $A + B = C + D$  со стехиометрическим числом, равным единице, на активных центрах поверхности  $Z$ .



где  $Z'$  – промежуточный комплекс.

Скорость элементарных стадий выражается уравнениями

$$\begin{array}{ll} r_1 = k_1[Z][A], & r_{-1} = k_{-1}[Z'][C], \\ r_2 = k_2[Z'][B], & r_{-2} = k_{-2}[Z][D]. \end{array} \quad (3.56)$$

Кроме того, имеется уравнение баланса по активным центрам  $Z$  поверхности

$$[Z] + [Z'] = [Z]_{\Sigma}. \quad (3.57)$$

Равенству (3.57) соответствует принятая в гетерогенном катализе форма записи через доли занятой ( $\theta_1$ ) и свободной ( $\theta_0$ ) поверхности  $\theta_1 + \theta_0 = 1$ . При этом пропорциональность скорости реакции числу центров учтена в соответствующих значениях констант скорости  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и др.

Отношение концентраций свободных и занятых центров, которое нам понадобится позже,

$$u = \frac{[Z]}{[Z']} = \frac{k_{-1}[C] + k_2[B]}{k_1[A] + k_{-2}[D]} = \frac{k_{-1}p_C + k_2p_B}{k_1p_A + k_{-2}p_D}. \quad (3.58)$$

В стационарной реакции в соответствии с уравнением (3.54) имеем

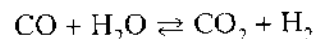
$$r = r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2}. \quad (3.59)$$

Тогда из уравнений (3.56) и (3.57) получаем

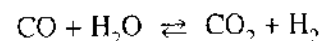
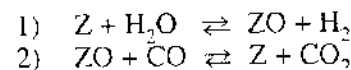
$$r = [Z]_{\Sigma} \frac{k_1[A]k_2[B] - k_{-1}[C]k_{-2}[D]}{k_1[A] + k_{-1}[C] + k_2[B] + k_{-2}[D]}. \quad (3.60)$$

Заметим, что уравнение (3.60) может быть получено также путем использования принципа квазистационарных концентраций Боденштейна (3.26).

Темкин рассмотрел гетерогенно-каталитическую реакцию с простым двухстадийным механизмом – конверсию CO водяным паром



на среднетемпературном (~400 °C) катализаторе, главная составная часть которого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



Здесь  $Z$  представляет собой кислородную вакансию на поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которая образуется тогда, когда молекула CO, ударяясь о поверхность, удаляет с нее атом кислорода (стадия 2). Вакансия вновь заполняется атомом O из  $\text{H}_2\text{O}$  (стадия 1). Обе элементарные стадии (1 и 2) происходят одновременно. Кислородные вакансии составляют лишь малую долю поверхности, т.е.  $\theta_{\text{ZO}} \gg \theta_Z$ . Тогда из уравнений (3.56) и (3.59) следует

$$k_1p_{\text{H}_2\text{O}} + k_{-2}p_{\text{CO}_2} \gg k_{-1}p_{\text{H}_2} + k_2p_{\text{CO}}. \quad (3.61)$$

Предполагая поверхностный слой идеальным, из уравнения (3.59) получаем

$$r = \frac{k_1p_{\text{H}_2\text{O}}k_2p_{\text{CO}} - k_{-1}p_{\text{H}_2}k_{-2}p_{\text{CO}_2}}{k_1p_{\text{H}_2\text{O}} + k_{-2}p_{\text{CO}_2}}. \quad (3.62)$$

При равновесии ( $r = 0$ )

$$\frac{p_{\text{H}_2}p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{CO}}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}} = K_p, \quad (3.63)$$

где  $K_p$  – константа равновесия реакции конверсии CO. Отсюда уравнение (3.62) можно представить в следующей форме:

$$r = \frac{kp_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{CO}}[1 - K_p^{-1}(p_{\text{H}_2}p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{CO}})]}{ap_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}}, \quad (3.64)$$

где  $k = k_1k_2/k_{-2}$  и  $a = k_1/k_{-2}$ .

**Кинетика каталитических реакций на неоднородной поверхности.** Как отмечено в разд. 2.6, модель однородной поверхности во многих случаях неспособна описать адсорбцию на твердых катализаторах. Равновесная изотерма адсорбции часто не описывается уравнением Ленгмюра (2.10) и соответственно кинетика адсорбции не описывается уравнением (2.28), а теплоты и энергии активации адсорбции зависят от заполнения поверхности. Рассмотренные выше уравнения [(3.52)–(3.64)] описывали кинетику процессов в идеальном адсорбированном слое, т.е. процессы на однородной поверхности.

В общем виде закон действующих поверхностей (3.34) для неоднородной поверхности неприменим, однако в частных случаях можно получить такие же кинетические уравнения, как для однородной поверхности, если для каждого участка неоднородной поверхности справедливо соотношение (3.34) или для простой реакции  $A \rightarrow B$  соотношение

$$r_i = k_i (\theta_A)_i, \quad (3.65)$$

где  $(\theta_A)_i$  – доля покрытия поверхности веществом  $A$  для  $i$ -х адсорбционных центров,  $k_i$  – константа скорости на этих центрах.

Число центров каждого вида обозначим  $N_i$ , а общее число центров –  $N$ . Тогда суммирование вероятностей заполнения разных центров дает общее заполнение  $\theta_A$ ,

$$\theta_A = \frac{1}{N} \sum N_i (\theta_A)_i, \quad (3.66)$$

Но скорость каталитической реакции на всех центрах

$$r = \sum_i k_i (\theta_A)_i \neq k \theta_A, \quad (3.67)$$

т.е. в общем случае закон действующих поверхностей не выполняется. Однако если реакция протекает при низких давлениях в области Генри, то  $(\theta_A)_i = (b_A)_i p_A$ , а поскольку давление  $p_A$  одинаково для всех центров, скорость реакции

$$r = \left( \sum_i k_i b_i \right) p_A. \quad (3.68)$$

В этом случае уравнение первого порядка, вытекающее из закона действующих поверхностей, будет выполняться и на отдельных центрах, и на всей поверхности. Другой распространенный случай: при высоких давлениях в области насыщения, когда  $r_i = k_i$ , т.е. уравнение нулевого порядка в данном случае окажется справедливым для поверхности в целом, так как  $r = \sum_i k_i$ .

При рассмотрении кинетики каталитических реакций на неоднородной поверхности Тёмкин делает четыре предположения, перечисленных ниже.

1. Наличие непрерывной функции распределения  $\rho$  активных центров по теплотам адсорбции или энергиям активации

$$dZ = \rho \exp(-\gamma Q/RT) d(Q/RT), \quad (3.69)$$

где  $Z$  – число центров на  $1 \text{ см}^2$ ,  $\gamma$  – параметр, характеризующий распределение. Для описания экспериментов достаточно рассмотреть функции распределения двух видов: равномерную  $\rho(Q) = \text{const}$  [формула (2.38)] и экспоненциальную  $\rho(Q) = Ae^{\gamma Q}$ , где  $0 < \gamma < 1$  [формула (2.39)]. Как было показано в разд. 2.6, распределение (2.38) приводит в области средних покрытий к логарифмической изотерме адсорбции Тёмкина (2.26), а распределение (2.39) – к степенной изотерме Фрейндлиха (2.8).

Общая скорость реакции определяется суммой скоростей реакции на каждом участке. При непрерывном распределении

$$r = \int r_i dZ. \quad (3.70)$$

2. Связь константы равновесия элементарной реакции  $K_i$  с ее константой скорости  $k_i$  определяется соотношением

$$k_i = g K_i^\alpha \quad (0 < \alpha < 1), \quad (3.71)$$

где  $g$  и  $\alpha$  – константы. Константа  $\alpha$  не зависит от  $T$  и ее часто называют коэффициентом линейности, или коэффициентом переноса: ее величина близка к 0.5. Единичный акт реакции сопровождается уменьшением числа свободных центров поверхности на единицу. Для обратной реакции, при которой центр освобождается, коэффициент переноса обозначают  $\beta$ . Из условия равновесия ( $k_i/k_{-i} = K_p$ ) нетрудно показать, что  $\alpha + \beta = 1$  и  $g_i = g_{-i}$ . Из формулы (3.71) вытекает соотношение линейности Бренстеда–Поляни–Семенова (2.36)  $E = E_0 - \alpha Q$  или  $E = E_0 + \alpha \Delta H$ , уже рассматривавшееся нами в разд. 2.6 для активированной адсорбции. Соотношение (2.36), как было показано рядом исследователей, справедливо и для многих гетерогенно-каталитических реакций, в частности для реакций кислотно-основного катализа и реакций с участием свободных радикалов.

3. Было предположено также, что коэффициенты переноса ( $\alpha$ ) для разных стадий каталитической реакции на неоднородной поверхности одинаковы:  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots$  и т. д. Это упрощает использование соотношения линейности (3.71).

Для конкретности рассмотрим двухстадийную каталитическую реакцию (III) (см. выше). Для того чтобы вычислить величины  $r_i$  и  $dZ$  в уравнении (3.70) и проинтегрировать его, вводят дополнительные переменные: безразмерную переменную  $\xi = -\ln b$ , названную коэффициентом десорбируемости, где  $b$  – адсорбционный коэффициент, и переменную  $u$ , связанную с  $\xi$ .

$$u = u_0 \exp(\xi - \xi_0). \quad (3.72)$$

Величина  $u$  равна отношению концентраций свободных и занятых центров (3.58). Тогда

$$u_0 = \frac{k_{-1}^0 p_C + k_2^0 p_B}{k_1^0 p_A + k_{-2}^0 p_D}, \quad (3.73)$$

где  $k_i^0 = k_i$  при  $\xi = \xi_0$ , т. е. на наиболее сильноадсорбирующих центрах. Очевидно, что  $u = u_0$  при  $\xi = \xi_0$ .

Подставляя теперь  $r_i$  из уравнения (3.60) в подынтегральное выражение в (3.70) и далее вводя значения для  $dZ$  (3.69) и  $k_i$  (3.71), после перегруппировки и упрощения получаем

$$r = \int_{\xi_0}^{\xi} \frac{k_1^0 k_2^0 p_A p_B - k_{-1}^0 k_{-2}^0 p_C p_D \exp \alpha(\xi - \xi_0)}{\xi_1 (k_{-1}^0 p_C + k_2^0 p_B + (k_1^0 p_A + k_{-2}^0 p_D) \exp(\xi - \xi_0))} \frac{[L]\gamma}{[\exp(\gamma f)] - 1} \times \exp[-\gamma(\xi - \xi_0) d\xi], \quad (3.74)$$

где  $f = \xi - \xi_0$  – показатель неоднородности поверхности;  $k_1^0, k_2^0, k_{-1}^0, k_{-2}^0$  – значения соответствующих констант скорости при  $\xi = 0$ ;  $[L] = \int \{[Z] + [Z']\}$  – общее число центров;  $\gamma$  – параметр, характеризующий распределение.

Обозначим теперь  $m = a - \gamma$  ( $0 < m < 1$ ). Учитывая, что  $d\xi = -du/u$ , и подставляя  $u_0$  из выражения (3.73), получаем уравнение скорости реакции

$$r = \frac{[L]\gamma}{[\exp(\gamma f) - 1]} \frac{k_1^0 k_2^0 p_A p_B - k_{-1}^0 k_{-2}^0 p_C p_D}{(k_1^0 p_C + k_{-2}^0 p_D)^m (k_1^0 p_C + k_2^0 p_B)^{1-m}} \int_{u_1}^{u_0} \frac{u^{-m} du}{1 + u}. \quad (3.75)$$

4. Чтобы вычислить интеграл в (3.75), было сделано четвертое предположение относительно предельных значений  $u_0$  и  $u_1$ . Для верхнего значения  $\xi$  все центры заполнены. Это означает, что  $u_0 = [Z_1]/[Z_2] \rightarrow 0$ . Для нижнего значения  $\xi$  все центры пустые и  $u \rightarrow \infty$ .

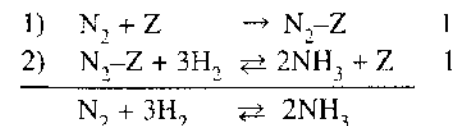
После интегрирования уравнения (3.75) получаем конечное выражение для скорости каталитической реакции на неоднородной поверхности по Тёмкину.

$$r = \frac{\gamma \pi}{(e^{\gamma f} - 1) \sin m\pi} \frac{k_1^0 p_A k_2^0 p_B - k_{-1}^0 p_C k_{-2}^0 p_D}{(k_1^0 p_C + k_{-2}^0 p_D)^m (k_1^0 p_C + k_2^0 p_B)^{1-m}}. \quad (3.76)$$

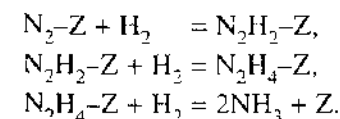
Если  $\gamma = 0$  (равномерная неоднородность), то  $\gamma/(e^{\gamma f} - 1)$  заменяется на  $1/f$ , а  $m$  – на  $\alpha$ . В области малых покрытий для всех центров  $\theta \ll 1$  и скорость реакции (III), протекающей по двухстадийной схеме, описывается уравнением (3.76) с  $m = 0$ . В области больших покрытий скорость реакции (III) описывается уравнением (3.76) с  $m = 1$ . В обоих случаях выражение для скорости реакции отличается от (3.62) лишь другими значениями констант. Этим объясняется то, что уравнение (3.64) для скорости паровой конверсии CO согласуется с опытными данными, хотя, как показали исследования равновесия стадии 1 этой реакции, поверхность катализатора при снятии кислорода равномерно неоднородна.

Следует заметить, что в работах С.З. Рогинского по теории катализа на неоднородной поверхности приводятся другие методы интегрирования уравнения скорости реакции, учитывающие различные распределения активных центров.

**Кинетика каталитического синтеза аммиака.** Наиболее яркое подтверждение теории кинетики каталитических реакций на неоднородных поверхностях получила при рассмотрении М.И. Тёмкиным и В.Н. Пыжёвым (1940 г.) кинетики важнейшей промышленной реакции синтеза аммиака из азота и водорода на промотированных железных катализаторах. В области средних покрытий, когда парциальное давление  $NH_3$  не слишком велико, лимитирующей стадией является адсорбция азота, а весь процесс может быть представлен схемой



Квазиравновесная стадия 2 является неэлементарной. В действительности она состоит из нескольких стадий гидрирования адсорбированного азота, например:



Однако это несущественно для вывода кинетического уравнения, так как равновесие не зависит от механизма, по которому оно устанавливается. Реакция протекает при средних заполнениях поверхности азотом и малых заполнениях водородом и промежуточными продуктами гидрирования. Поэтому справедливо уравнение типа уравнения (3.76). Квазиравновесность стадии 2 означает, что  $k_{-2}^0 p_D \gg k_{+1}^0 p_A$  и  $k_{+2}^0 p_B \gg k_{-1}^0 p_C$ . Поскольку  $p_A = p_{N_2}$ ,  $p_B = p_{H_2}^3$ ,  $p_C = 1$  и  $p_D = p_{NH_3}^2$ , получаем

$$r = \frac{\gamma\pi}{(e^{\gamma} - 1) \sin m\pi} \frac{k_{+1}^0 k_{+2}^0 p_{N_2} p_{H_2}^3 - k_{-1}^0 k_{-2}^0 p_{NH_3}^2}{(k_{-2}^0 p_{NH_3}^2)^m (k_{+2}^0 p_{H_2}^3)^{1-m}} \quad (3.77)$$

или

$$r = k_+ p_{N_2} \left( \frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^m - k_- \left( \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-m}, \quad (3.78)$$

где  $k_+$  и  $k_-$  – константы. При равновесии  $r = 0$ , а следовательно,  $k_+/k_- = K_p$ , где  $K_p$  – константа равновесия реакции  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ . Она не зависит от характеристик катализатора, поэтому уравнение (3.78) содержит лишь две постоянные:  $m$  и  $k_+$  (или  $k_-$ ), подлежащие определению из экспериментальных измерений скорости реакции. Для промотированных железных катализаторов, применяемых в промышленности, обычно используют значение  $m = 0.5$ ; при этом  $\alpha = 0.5$  и  $\gamma = 0$ .

Уравнение Тёмкина–Пыжёва (3.78) подтверждено многочисленными экспериментами кинетики синтеза аммиака при давлениях от 0.025 до 50 МПа. При более высоких давлениях требуется внести поправку в уравнение, учитывающую отклонение газов от идеальности и влияние давления на константу скорости.

### 3.6. ДИФFUЗИОННАЯ КИНЕТИКА

**Общие закономерности диффузии.** До сих пор мы рассматривали кинетику каталитических реакций, в которых скорость определялась химическими процессами: адсорбцией, реакцией на поверхности, десорбцией. Однако многие реальные катализаторы представляют собой пористые тела. Если химическая реакция протекает достаточно быстро, скорость суммарного процесса катализа может лимитироваться скоростью переноса массы реагентов или тепла из газовой (жидкой) фазы к внешней поверхности зерна катализатора или диффузией реагентов в порах зерна катализатора. Соответственно в первом случае катализ протекает во *внешнедиффузионной области*, а во втором – во *внутريدиффузионной области*.

В общем случае тепло- и массоперенос вещества к катализатору происходит двумя способами: путем конвекции, вместе с движущимся потоком вещества, и путем молекулярной диффузии, а теплоперенос – также и путем лучеиспускания. В условиях потока реакционной смеси через слой катализатора в основной части потока благодаря конвекции состав и температура выравниваются, а молекулярная диффузия играет малую роль. Вблизи активной поверхности создается тонкий пограничный слой, в котором концентрация и температура изменяются от их значений в потоке до приповерхностных значений, определяемых соотношением тепло- и массопереноса и скоростью химических процессов. На рис. 3.10 приведена схема градиентов концентраций и температуры, образующихся у поверхности зерна и внутри пористого зерна при внешне- и внутريدиффузионном торможении.

Первый закон Фика определяет диффузионный поток вещества на единицу внешней поверхности частицы

$$J_d = -Ddc/dx, \quad (3.79)$$

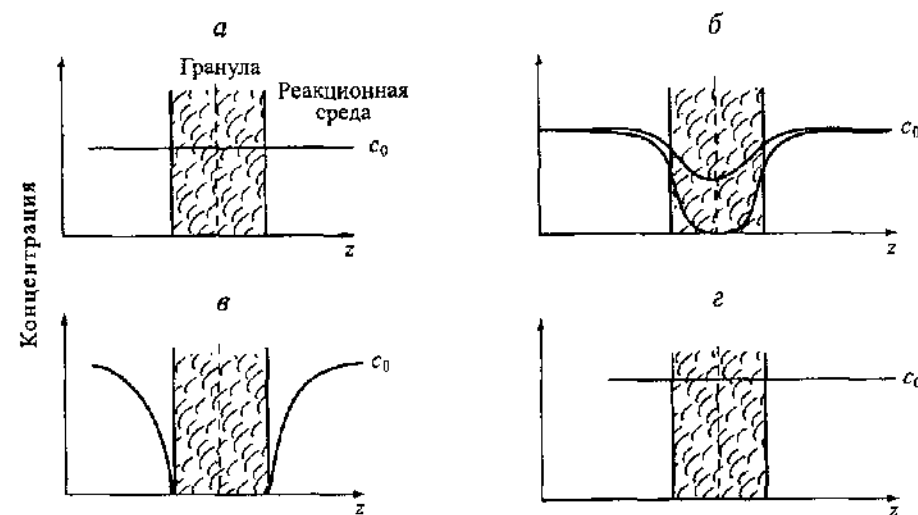


Рис. 3.10. Концентрационные профили в грануле пористого катализатора при различных кинетических режимах

*а* – низкая температура, очень медленная реакция; *б* – активный катализатор, концентрация в порах меньше, чем  $c_0$ ; *в* – очень активный катализатор, реакция протекает вблизи внешней поверхности или на ней, скорость определяется скоростью переноса к внешней поверхности; *г* – гомогенная реакция, в порах реакция почти не идет;  $z$  – расстояние от начала слоя катализатора

где  $D$  – коэффициент диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ ),  $c$  – концентрация,  $x$  – координата по нормали к поверхности. Диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации.

Аналогичным образом в соответствии с законом Фурье поток тепла  $J_q$  пропорционален градиенту температур

$$J_q = -\lambda \, dT/dx, \quad (3.80)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности.

Для плоского пограничного слоя, если толщина пограничного слоя  $\delta \ll d_i$  (где  $d_i$  – размер зерна катализатора) легко найти распределение концентраций при стационарных условиях, когда

$$d^2c/dx^2 = 0. \quad (3.81)$$

Интегрируя уравнение (3.81) с граничными условиями  $c = c_j$  при  $x = \delta$  (на границе ламинарного слоя и ядра потока) и  $c = c_s$  при  $x = 0$  (у поверхности частицы), получаем

$$c = c_s + (c_j - c_s)x/\delta. \quad (3.82)$$

Подставляя уравнение (3.82) в (3.79), получаем поток вещества через пограничный слой

$$\rho = -(D/\delta)(c_j - c_s) = \beta (c_j - c_s). \quad (3.83)$$

Величину  $\beta = D/\delta$  называют коэффициентом массопередачи, или константой скорости диффузии.

В нестационарном процессе скорость накопления вещества в одном направлении (например, нормальном к поверхности), характеризуется вторым законом Фика.

$$dc/dt = D \partial^2 c / \partial x^2. \quad (3.84)$$

Значения коэффициентов диффузии в газах при температурах катализа равны по порядку величины  $10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$ , в воде и подобных жидкостях –  $10^{-5}$ – $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , в твердых телах – обычно на несколько порядков ниже. По закону Эйнштейна, средний квадрат смещения частицы пропорционален времени диффузии

$$\overline{x^2} = 2Dt. \quad (3.85)$$

Для приближенной оценки коэффициентов диффузии можно использовать соотношение

$$D_A/D_B \approx \sqrt{(M_A/M_B)}, \quad (3.86)$$

где  $D_A$  и  $D_B$  – коэффициенты диффузии веществ с молекулярной массой  $M_A$  и  $M_B$ .

Перенос вещества в пограничном слое и в широких порах описывается законом Фика с обычным значением  $D$ . Однако большинство катализаторов имеет поры преимущественно малого диаметра, внутри которых молекулярная диффузия не подчиняется закону Фика. Если диаметр поры меньше средней длины свободного пробега, молекулы сталкиваются со стенками поры чаще, чем между собой. В такой поре перенос вещества идет по механизму Кнудсена и коэффициент кнудсеновской диффузии

$$D \approx \frac{2}{3} d_0 \bar{v} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (3.87)$$

где  $d_0$  – диаметр поры катализатора,  $\bar{v}$  – средняя тепловая скорость молекулы. При прочих равных условиях коэффициент молекулярной диффузии больше, чем коэффициент кнудсеновской диффузии.

В ультрамикропорах ( $d_0 < 3 \text{ нм}$ ), наряду с кнудсеновской, имеет существенное значение поверхностная диффузия, или диффузия по каналам типа цеолитных, которая, по-видимому, является активированной.

**Внешнедиффузионная область.** Во внешнедиффузионной области при рассмотрении массопереноса следует учитывать не только молекулярную диффузию, но и конвекцию. При рассмотрении гидродинамики потока различают ламинарный и турбулентный потоки. Ламинарный поток – это однородное упорядоченное движение всех частиц с неизменяющейся во времени линейной скоростью. Перенос вещества из любой точки ламинарного потока к твердому телу осуществляется путем молекулярной диффузии. Турбулентный поток – сложное неупорядоченное во времени и пространстве движение, детали которого не могут быть воспроизведены при сколь угодно точном задании начальных и граничных условий. Чем больше турбулизация движения, тем меньше при прочих равных условиях толщина пограничного слоя.

Гидродинамику потока принято описывать с помощью безразмерных параметров  $Re$  (число Рейнольдса),  $Nu_i$  (диффузионное число Нуссельта),  $Pr_d$  (диффузионное число Прандтля):

$$Re = \frac{u_j d}{\mu}, \quad Nu_d = \frac{\beta d}{D}, \quad Pr_d = \frac{\mu}{D} \quad (3.88)$$

где  $u_j$  – линейная скорость потока,  $d$  – определяющий линейный размер (диаметр трубы, размер частицы и т.д.),  $\mu$  – кинематическая вязкость.

Определению эмпирических соотношений между безразмерными критериями посвящено большое число работ, позволяющих описать процессы массо- и теплопереноса. Например, ламинарному потоку отвечают малые значения числа Рейнольдса, а турбулентному потоку – большие. Для газов или жидкостей, движущихся по трубам, переход от ламинарного к турбулентному потоку происходит при значениях  $Re = 2300$ . Для потока, омывающего зернистый слой, значение  $Re$  может быть от 40 до 350. Приведем еще значение скорости реакции во внешнедиффузионной области, выраженное через скорость диффузионного переноса к внешней поверхности катализатора:

$$r_d \approx \beta S' c_j = (Nu_d D/d) S' c_j \quad (3.89)$$

где  $S'$  – внешняя поверхность гранул катализатора,  $c_j$  – концентрация вещества во внешнем потоке.

Следуя Д.А. Франк-Каменецкому, рассмотрим реакцию первого порядка на однородной равнодоступной поверхности катализатора, тормозимую внешней диффузией. Пусть адсорбция на активной поверхности следует закону Генри (2.7). В стационарных условиях скорость диффузии вещества равна скорости реакции. Используя уравнение (3.83), получаем

$$\beta(c_j - c_s) = k_s c_s = r_d \quad (3.90)$$

откуда получаем концентрацию вещества у поверхности

$$c_s = \beta c_j / (k_s + \beta) \quad (3.91)$$

Подставляя уравнение (3.91) в правую часть выражения (3.90), получаем выражение для скорости реакции первого порядка, тормозимой внешней диффузией

$$r_d = k_s \beta c_j / (k_s + \beta) = k_d c_j \quad (3.92)$$

Таким образом, реакция протекает по первому порядку по концентрации в потоке с эффективной константой скорости

$$k_d = k_s \beta / (k_s + \beta) = 1 / (1/k_s + 1/\beta) \quad (3.93)$$

Обратная величина константы скорости  $k_d$ , согласно уравнению (3.93), является суммой кинетического ( $1/k_s$ ) и диффузионного ( $1/\beta$ ) «сопротивлений». При  $\beta \gg k_s$  реакция протекает в кинетической области, где  $c_s = c_j$  и  $r = k_s c_s$ ; при  $k_s \gg \beta$  реакция протекает во внешнедиффузионной области, где  $c_s \sim 0$  и  $r_s = r_d$ . Реакция переходит из кинетической во внешнедиффузионную область с ростом температуры (растет  $k_s$ ) и с замедлением скорости потока жидкости или газа (падает  $\beta$ ). Во внешнедиффузионной области скорость реакции лишь слабо зависит от температуры, кажущаяся энергия активации близка к нулю. Обычно  $r_d \sim T$  (с учетом зависимости от температуры диффузионного коэффициента  $D$  и других величин, входящих в коэффициент массопередачи  $\beta$ ).

В переходной области  $k_d$  и  $\beta$  – величины одного порядка и скорость реакции зависит как от диффузии, так и от кинетики реакции на поверхности. Зависимость скорости реакции от линейной скорости потока становится все более заметной по мере роста соотношения  $k_s/\beta$ , а энергия активации уменьшается.

Если порядок реакции ( $\nu$ ) отличен от первого, аналогичное рассмотрение показывает, что граница внешнедиффузионной области с увеличением концентрации  $c_j$  в потоке сдвигается при  $\nu > 1$  в сторону меньших температур, а при  $\nu < 1$  – в сторону больших. По мере приближения к внешнедиффузионной области порядок реакции приближается к первому и во внешнедиффузионной области все реакции имеют первый порядок по концентрации  $c_j$  в потоке.

Проведенное рассмотрение и другие данные указывают на следующие возможные критерии внешнедиффузионной области:

- 1) малый температурный коэффициент скорости реакции;
- 2) зависимость скорости процесса от линейной скорости потока газа или жидкости от скорости перемешивания;
- 3) наблюдаемый первый порядок реакции;
- 4) пропорциональность наблюдаемой скорости реакции (производительности) размеру внешней поверхности зерен, в кинетической области она пропорциональна объему зерен;
- 5) для экзотермической реакции наличие значительного перепада температур между катализатором и реакционной смесью, а также разогрев катализатора;
- 6) отсутствие до некоторого предела влияния изменения активности катализатора на скорость реакции;
- 7) в ряде случаев влияние на селективность реакции: это особенно существенно, когда лимитирует внешняя диффузия одного из участников или продуктов реакции. Например, в последовательной реакции  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$  торможение отвода промежуточных веществ B и C будет способство-



вать повышению их превращения в D и в результате – к повышению селективности по продукту D.

Таким образом, переходу реакции из внешнедиффузионной области в кинетическую должны способствовать: снижение температуры, повышение линейной скорости или перемешивания, снижение давления, уменьшение размера гранул катализатора, снижение его активности.

**Внутридиффузионная область.** Внутренняя поверхность зерен пористого катализатора может достигать более 99% от общей поверхности катализатора. Для того чтобы достичь участков активной поверхности внутри зерна, молекулы должны продиффундировать сквозь поры катализатора. Если скорость этой «внутренней» диффузии меньше скорости химической реакции на поверхности, создается градиент концентраций и температур по радиусу зерна. Я.Б. Зельдович и Э.В. Тиле решили задачу о внутридиффузионном торможении на «равнодоступной поверхности» изотермического зерна пористого катализатора.

Согласно Зельдовичу, структура пор катализатора в первом приближении не рассматривается. Зерно катализатора описывается как среда, в которой перенос вещества осуществляется с эффективным коэффициентом диффузии  $D^*$ , а каталитическая реакция протекает с эффективной константой скорости  $k^*$ , отнесенной к единице объема зерна, причем эти константы постоянны по всему объему зерна. Таким образом, реакция по этой модели протекает как бы гомогенно в массе катализатора, а реагент поступает из другой фазы.

Для определения скорости реакции во внутридиффузионной области составляют уравнение баланса вещества в потоке в пористом катализаторе, нормальном к поверхности (в каждой точке слоя), и расходования его за счет каталитической реакции

$$r^* = D^* d^2c/dx^2, \quad (3.94)$$

где  $r^*$  – скорость реакции, отнесенная к объему зерна. Интегрирование этого уравнения по радиусу от внешней поверхности позволяет получить выражение наблюдаемой скорости реакции в данной области. Учитывая граничные условия:  $c = c_s$  при  $x = 0$  (на поверхности) и  $c \rightarrow 0$ ,  $dc/dx \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \infty$  (в глубине слоя) и полагая  $r = kc^n$ , получаем

$$\frac{c}{c_0} = \left[ 1 + \frac{x}{z} \frac{n-1}{\sqrt{2(n-1)}} \right]^{2/(1-n)}, \quad \text{где } z = \sqrt{\frac{D^*}{kc_s^{n-1}}}. \quad (3.95)$$

Для реакции первого порядка ( $n = 1$ ) получаем

$$c/c_s = e^{-x/z}. \quad (3.96)$$

Из уравнений (3.95) и (3.96) следует, что концентрация уменьшается по мере углубления внутрь зерна тем быстрее, чем меньше величина  $z$ , являющаяся в данном случае естественным масштабом расстояния. Глубина проникновения реакции в слой всегда тем больше, чем больше  $z$  и, согласно выражению (3.94), увеличивается с ростом эффективного коэффициента диффузии ( $D^*$ ) и с уменьшением константы скорости ( $k$ ). Повышение приповерхностной концентрации  $c_s$  ведет к увеличению глубины проникновения в слой при  $n < 1$  или к уменьшению при  $n > 1$ .

При большой глубине проникновения реакции  $z$ , сравнимой с размером зерна  $d$ , не рекомендуется пользоваться предположением о бесконечной толщине слоя ( $x \rightarrow \infty$ ). При  $d \gg z > d_0$  концентрация реагентов в порах определяется формулами (3.95) и (3.96) и в глубине зерна спадает практически до нуля. Скорость реакции, отнесенная к единице внешней поверхности зерна, ( $r_s$ ) в этом случае равна диффузионному потоку, проходящему через единицу внешней поверхности зерна

$$r_s = -D^* \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \sqrt{\frac{1}{n+1} D^* k c_s^{n-1}} = k_{\text{эф}} c_s^{(n+1)/2}. \quad (3.97)$$

Из уравнения (3.97) следует, что во внутридиффузионной области скорость реакции, характеризующейся степенным уравнением  $r = kp^n$ , равна среднему геометрическому из скорости химической реакции и скорости диффузии, кажущийся порядок реакции равен среднеарифметическому между истинным порядком и первым, а кажущаяся энергия активации равна половине истинной. На рис. 3.11 показана арренусовская зависимость  $\lg k$ , где  $k$  – кажущаяся константа скорости каталитической реакции, от обратной температуры  $1/T$ . Первый излом (A) с ростом температуры – уменьшение наклона вдвое – отвечает переходу реакции первого порядка из кинетической области во внутридиффузионную область. Вторым изломом (B) – уменьшение угла наклона почти до нуля – соответствует переходу реакции из внутридиффузионной во внешнедиффузионную область.

Если во внутридиффузионной области протекает реакция с несколькими исходными веществами и процесс лимитируется диффузией лишь одного из них, порядок по этому компоненту равен среднему между первым и истинным, а по остальным – половине истинного.

Э.В. Тиле решил дифференциальное уравнение, описывающее распределение концентраций вдоль цилиндрической поры зерен катализатора

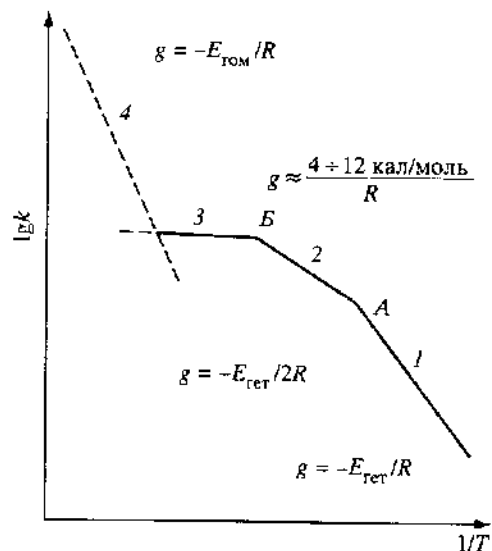


Рис. 3.11. Возможные кинетические режимы реакции, катализируемой твердым телом

А и Б – точки излома. Области: 1 – кинетическая, 2 – внутридиффузионная, 3 – внешдиффузионная, 4 – возможного протекания гомогенной реакции.  $g$  – наклон прямых

различной формы, на стенках которой протекает каталитическая реакция, с учетом диффузии:

$$\pi R^2 D (\partial^2 c / \partial x^2) \delta x = 2\pi R \delta x k c \quad (3.98)$$

с граничными условиями  $c = c_0$  при  $x = 0$  и  $\partial c / \partial x = 0$  при  $x = L$  (рис. 3.12). Здесь  $k$  – константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности поры,  $x$  – расстояние от входа в пору,  $R$  – средний радиус поры, а  $L$  – размер гранулы (половина диаметра зерна).

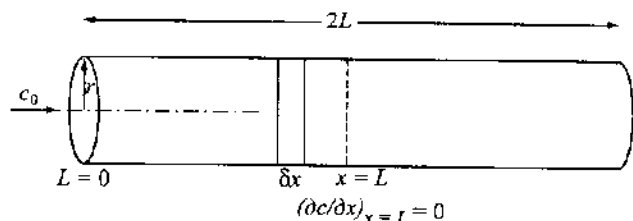


Рис. 3.12. Модель для расчета по уравнению Тиле в цилиндрической поре

Решение уравнения (3.97) дает скорость реакции

$$r = f(h), \quad (3.99)$$

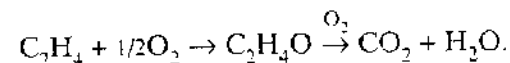
где  $h$  – безразмерный модуль Тиле (или критерий Тиле):

$$h = L \sqrt{\frac{2k}{RD}}. \quad (3.100)$$

Модуль Тиле позволяет количественно оценить влияние внутренней диффузии на протекание реакции. На рис. 3.13 показана зависимость доли поверхности, используемой в каталитической реакции на пористом катализаторе, от модуля Тиле для плоской поверхности зерна и для сферического зерна.

В ряде случаев протекание реакции в кинетической или внутридиффузионной области может изменять ее селективность. Например, при наличии последовательных реакций внутридиффузионное торможение будет приводить к более длительному соприкосновению промежуточных веществ с внутренней поверхностью катализатора, что способствует их превращению в конечные продукты. Если целевым продуктом являются конечные вещества, в области внутренней диффузии селективность улучшается. Если целевым продуктом являются промежуточные вещества, селективность в области внутренней диффузии, наоборот, ухудшается.

Например, на серебряном катализаторе при окислении этилена может получаться важный промышленный продукт – этиленоксид, но может идти и глубокое окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$



Серебро можно наносить на непористый носитель  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а можно – и на пористый  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Окисление этилена протекает в области внутренней диффузии, этиленоксид – целевой, но не конечный продукт. Поэтому используют непористый катализатор  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На пористом катализаторе  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  будет идти реакция до образования  $\text{CO}_2$ .

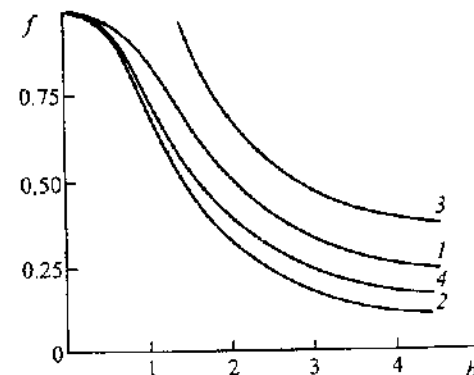


Рис. 3.13. Зависимость доли ( $f$ ) доступной поверхности от модуля Тиле ( $h$ ) для цилиндрических пор

Реакции: 1 – первого порядка, 2 – второго порядка, 3 – нулевого порядка, 4 – первого порядка для сферических частиц

Критериями области внутренней диффузии являются:

- 1) наличие изломов на зависимости константы скорости в арренусовских координатах;
- 2) влияние изменения пористости катализатора на активность и селективность;
- 3) влияние размеров гранул катализатора на скорость реакции;
- 4) для нанесенных катализаторов в кинетической области скорость пропорциональна количеству нанесенного вещества, в диффузионной области – обычно не пропорциональна.

Переходу реакции из области внутренней диффузии в кинетическую область будут способствовать снижение температуры, снижение пористости, изменение распределения активной массы по зерну с преимущественной концентрацией последней во внешнем слое зерна.

### 3.7. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

**Метод отклика.** Для изучения механизма удобно исследовать каталитическую реакцию методом отклика, или переходным методом (transient response), при скачкообразном отклонении от стационарных внешних условий (изменение давления, соотношения компонентов; скачок температуры и т.д.). Основная идея заключается в том, что в таком переходном режиме измеряются поверхностные концентрации, а также скорости адсорбции, десорбции, реакции на поверхности.

Рассмотрим, например, схему измерения адсорбции в условиях катализа методом отклика (рис. 3.14). Пусть на катализаторе установилось стационарное заполнение поверхности компонентом А, соответствующее его давлению в реакторе. Если при постоянном парциальном давлении компонента А проводить адсорбцию компонента В, то в отсутствие взаимодействия А и В давление А на выходе не изменится. По площади, заштрихованной на этом рисунке, может быть измерена адсорбция В, которая приводит к дополнительной адсорбции А (рис. 3.14,а) или, наоборот, к вытеснению А (рис. 3.14,б). Можно измерить и скорость адсорбции (скорость образования поверхностного соединения). Принципиальных затруднений не вызовет и изучение адсорбции смеси, состоящей из более чем двух компонентов.

Таким методом был изучен механизм реакции этанола с акролеином на MgO

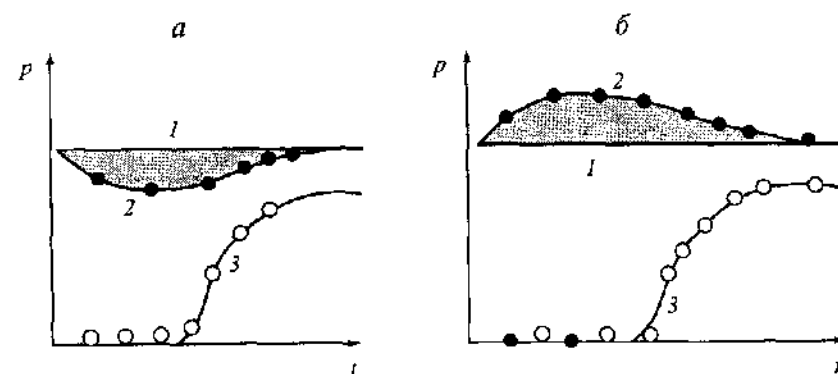
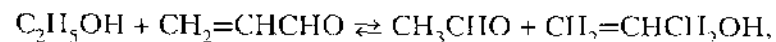
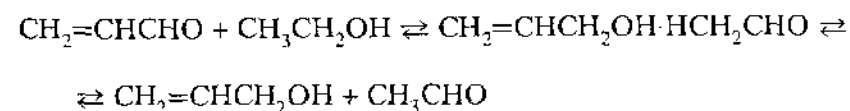


Рис. 3.14. Схема измерения адсорбции смесей методом отклика

а – увеличение адсорбции компонента А в присутствии В, б – вытеснение А.

1 – давление на выходе компонента А, 2 – то же в присутствии В, 3 – давление на выходе компонента В

а также обратной реакции и побочных реакций, ее сопровождающих. Опыты показали, что в прямой реакции поверхностным (промежуточным) соединением является адсорбированный акролеин, а в обратной реакции – адсорбированный аллиловый спирт. На рис. 3.15 показан пример экспериментальных данных для взаимодействия аллилового спирта с ацетальдегидом. Поверхность насыщена аллиловым спиртом и акролеином. Разность между количеством спирта (площадь АБВ) и акролеина (площадь АБГ) дает количество акролеина, адсорбированного на поверхности. На основании этих данных был предложен ассоциативный механизм реакции



Время отклика должно соответствовать (быть не выше) характеристическому времени каталитического процесса ( $\tau$ ). В противном случае будет измеряться, например, скорость заполнения каталитического реактора одним компонентом вместо другого. В приведенном выше примере (см. рис. 3.15) имели дело с медленным каталитическим процессом ( $\tau = 10^2 - 10^3$  с). Для измерения быстрых процессов нужно стремиться к использованию реакторов возможно меньшего объема и быстродействующих детекторов для измерения концентраций, например масс-спектральных. Газохроматографический анализ во многих случаях является недостаточно быстродействующим. В последнее время начали использовать быстродействующие лазерные методы для анализа продуктов в газовой фазе (см. разд. 4.2).

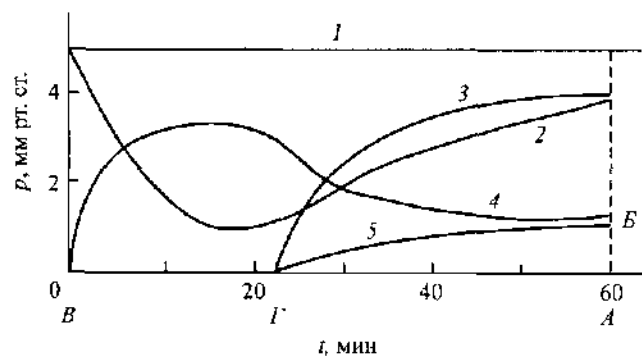


Рис. 3.15. Взаимодействие  $\text{CH}_3\text{CHO}$  с  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$  на поверхности  $\text{MgO}$ , насыщенном аллиловым спиртом

1 – парциальное давление аллилового спирта, 2–5 – давление на выходе из реактора аллилового спирта (2), ацетальдегида (3), этанола (4), акролеина (5). А и Б – конец эксперимента. В – начало эксперимента. Г – начало выхода ацетальдегида и акролеина

Особенно удобен для выяснения механизма катализа метод изотопного отклика (isotope transient response), который не нарушает стационарного состояния поверхности. Немеченый компонент на поверхности замещается на химически эквивалентный изотопно-меченый. Например, в реакции гидрирования  $\text{CO}$  на катализаторе  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  поток  $^{12}\text{CO} + \text{H}_2$  заменяли на  $^{13}\text{CO} + \text{H}_2$  и с помощью масс-спектрометра измеряли кинетику появления в продуктах реакции  $^{13}\text{CH}_4$  вместо  $^{12}\text{CH}_4$ . По переходным кривым оценили количество активного углерода  $\text{C}_\alpha$  и адсорбированного  $\text{CO}$  на поверхности катализатора в условиях реакции.

Разновидностью метода отклика является импульсный метод, рассмотренный нами в разд. 3.2.

**Метод ТАР-реактора (временной анализ продуктов).** Обычно применяемые методы отклика, в том числе импульсный метод, имеют основной недостаток – низкое временное разрешение, связанное со значительным объемом реактора и с обычно применяемыми достаточно высокими давлениями. В этих условиях детектор (газоанализатор) отслеживает частицы после ряда столкновений в газовой фазе. Усилия ряда исследователей были направлены на получение информации о первичных актах десорбции и катализа.

Одним из таких методов является метод молекулярных пучков (рис. 4.4), при котором пучок молекул при низком внешнем давлении ( $>10^{-4}$  Па) взаимодействует с поверхностью, после чего рассеянные твердым телом молекулы и продукты реакции анализируются масс-спектрометром. Метод молекулярных пучков подробно рассмотрен нами в разд. 4.2.

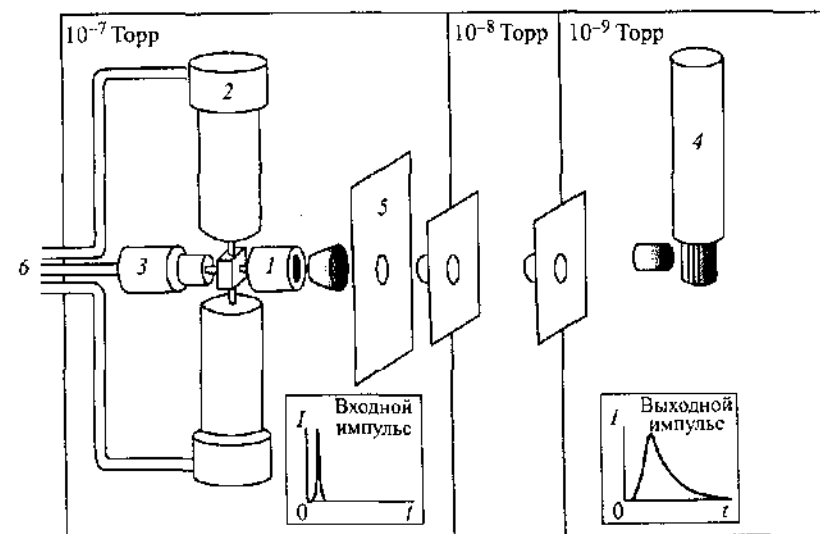


Рис. 3.16. Схема ТАР-реактора

1 – микрореактор с неподвижным слоем катализатора, 2 – высокоскоростной импульсный вентиль, 3 – соленоидный вентиль, 4 – квадрупольный масс-спектрометр, 5 – криоскрэн, 6 – система дифференциальной откачки

Дж. Гливз (1988 г.) предложил ТАР-реактор (temporal analysis of products, или временной анализ продуктов), при помощи которого предпринята попытка использовать положительные стороны метода молекулярных пучков и импульсного метода для исследования механизма реального катализа. Основными чертами данного метода являются (рис. 3.16):

1) использование микрореактора с неподвижным слоем катализатора, связанного с двумя высокоскоростными вентилями, для введения очень коротких импульсов (типичная ширина импульса 150 мкс);

2) связь системы «реактор–импульсы» и вакуумной системы с дифференциальной откачкой и далее с квадрупольным масс-спектрометром для анализа реагентов и продуктов (см. рис. 3.16);

3) изменение числа молекул, инжектируемых с помощью вентиля, от  $10^{13}$  до  $10^{19}$ , т.е. оно может составлять доли монослоя:  $10^{15}$  молекул в импульсе составляют всего лишь 0.0001 от доступной поверхности  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ; чтобы провести заполнение 0.1 г такого катализатора потребуется 1000 импульсов;

4) характеристика веществ, образующихся при заданном заполнении поверхности с миллисекундным разрешением при помощи отклика на единственный импульс.

Предусмотренная в приборе подача серии импульсов с анализом каждого из них позволяет измерять и более медленные процессы. Можно также

изучать реакции второго порядка: вводить импульс через один клапан и сталкивать его с импульсом другого реагента из второго клапана. Нетрудно измерить и зависимость скорости реакции от заполнения тем или иным реагентом. Типичное давление в камере равно  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Па, и при таком давлении импульс проходит через систему как молекулярный пучок. Реакция в ТАР-реакторе протекает в режиме кнудсеновской диффузии. Среднее время отклика определяется простой формулой

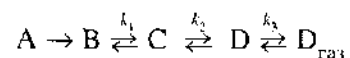
$$\tau = L^2/2D_K(1 + k_a/k_d), \quad (3.101)$$

где  $L$  – длина слоя катализатора,  $D_K$  – кнудсеновский коэффициент диффузии,  $k_a$  и  $k_d$  – константы скоростей адсорбции и десорбции.

Использование ТАР-реактора позволило перейти в милли- и даже в микросекундный диапазоны измерений кинетики. ТАР-реакторы выпускают в коммерческом масштабе и на них проведены исследования ряда каталитических реакций. Метод имеет недостатки: отсутствие одновременных спектральных исследований адсорбированной фазы и неадекватность условий эксперимента условиям реального катализа при высоком давлении. Несмотря на это, выводы о механизме катализа на основе использования ТАР-реактора значительно более достоверны, чем выводы из обычных кинетических измерений.

**Температурно-программированная реакция (ТПР).** В разд. 2.7 нами рассмотрен метод температурно-программированной десорбции (ТПД). Аналогичную процедуру можно применить и для исследования каталитической реакции (метод ТПР). Проведение каталитической реакции в условиях температурно-программированного нагрева и изучение числа пиков, их площадей и последовательности десорбции в газовую фазу позволяют определить каталитическую активность и механизм реакции. Метод ТПР – экспериментально простой и информативный метод изучения кинетики каталитических реакций.

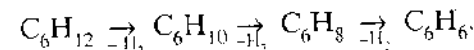
Анализ спектров ТПР дает возможность проверить гипотезу о механизме реакции, подтвердить или отклонить гипотезу об образовании того или иного промежуточного соединения. Представим себе, что на поверхности катализатора осуществляется последовательная цепь превращений:



Предположим теперь, что лимитирующей стадией появления продукта D в газовой фазе является стадия  $B \rightarrow C$ . Тогда появление продукта D в виде пика в спектре ТПР будет определяться кинетическими параметрами

этой лимитирующей стадии. В случае предварительной адсорбции на поверхности катализатора либо вещества А, либо вещества В в ТПР-спектрах мы будем наблюдать пики продукта D, совпадающие между собой по положению  $T_m$ , так как лимитирующая стадия находится в ряду последовательных превращений правее образования В. Предварительная адсорбция соединений С и D приведет к смещению пиков появления в газовой фазе D в область более низких температур, поскольку условно можно считать, что лимитирующая стадия уже пройдена.

Таким методом был изучен, например, механизм дегидрирования циклогексана в бензол на  $Pt/Al_2O_3$



На рис. 3.17 представлены ТПР-спектры предварительно адсорбированного циклогексана и предполагаемых промежуточных соединений – циклогексена и циклогексадиена. Бензол выходит в виде двух пиков. При переходе от циклогексана к циклогексену и циклогексадиену низкотемпературные пики в ТПР-спектрах смещались в область более низких температур. Это свидетельствует о более быстром образовании бензола в низкотемпературной форме из циклогексена и циклогексадиена. Лимитирующей стадией, таким образом, здесь является превращение циклогексана в циклогексен. Десорбция бензола во всех трех случаях не изменяла своих параметров.

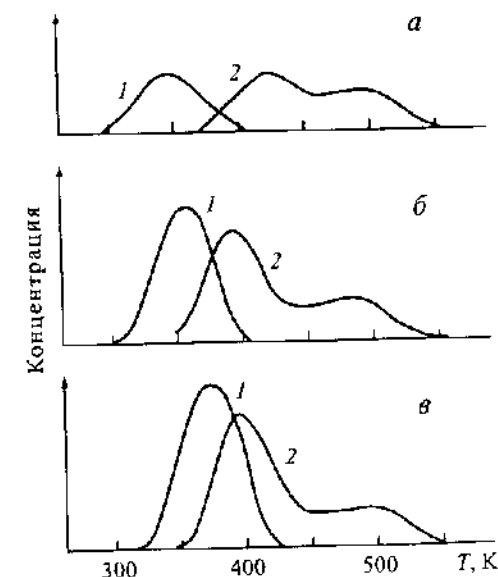


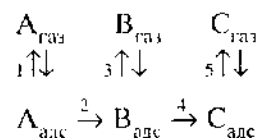
Рис. 3.17. ТПР-спектры циклогексана (а), циклогексена (б) и циклогексадиена (в), адсорбированных на  $Pt/Al_2O_3$

1 – десорбция циклогексана, 2 – десорбция бензола

Способы расчета количества десорбированного вещества в методе ТПР, энергии активации, предэкспоненциального множителя, порядка реакции (десорбции) совпадают с аналогичными методами для ТПД и описаны выше в разд. 2.7.

Десорбции промежуточных соединений может способствовать быстрый нагрев. В методе флеш-десорбции (десорбция всплшкой) проволочку-катализатор с адсорбированными реагентами подвергают нагреву электротоком; при этом достигается скорость нагрева  $10^1\text{--}10^4$  град/с. Еще больших скоростей нагрева можно достичь, нагревая поверхность импульсным облучением с помощью лазера – метод лазерно-стимулированной, температурно-программированной реакции.

Чтобы представить себе принципиальную возможность обнаружения продуктов при очень быстром нагреве, рассмотрим реакцию превращения вещества А в вещество С через промежуточное вещество В, которое может десорбироваться в газовую фазу:



Для того чтобы убедиться, что эта реакция, действительно, проходит через образование  $B_{\text{адс}}$ , необходимо зарегистрировать в газовой фазе соединение В. Для этого нужно создать условия, когда  $B_{\text{адс}}$  будет не только превращаться в  $C_{\text{адс}}$ , а следовательно, и в  $C_{\text{газ}}$  (стадия  $B_{\text{адс}} \rightarrow C_{\text{адс}}$  может являться лимитирующей), но и десорбироваться в газовую фазу. Поскольку

$$d[B_{\text{газ}}]/dt = k_3^0[B_{\text{адс}}] \exp(-E_3/RT), \quad (3.102)$$

$$d[C_{\text{газ}}]/dt = k_4^0[B_{\text{адс}}] \exp(-E_4/RT). \quad (3.103)$$

то соотношение скоростей образования, а значит и концентраций соединений В и С в газовой фазе будут определяться соотношением  $(k_3^0/k_4^0) \exp(E_4 - E_3)/RT$ . Мы не можем изменить соотношение  $k_3^0/k_4^0$ , а также значения энергий активации десорбции  $E_3$  и реакции  $E_4$ , поскольку эти параметры являются характеристиками взаимодействия данной каталитической реакции и промежуточного вещества В. Однако, проводя реакцию при существенно более высокой температуре, можно значительно изменить экспоненциальный множитель. Если реакция осуществляется в режиме ТПР с медленным нагреванием, то за время эксперимента не достигаются высокие температуры и величина экспоненциального множи-

теля мала. Очень быстрый нагрев, например с помощью лазерного импульса, и перевод реакции в область высоких температур приводят к резкому увеличению множителя  $\exp(E_4 - E_3)/RT$ , в предельном случае приближающегося к единице. Тогда скорости появления в газовой фазе веществ В и С будут определяться соотношением  $k_3^0/k_4^0$ . В зависимости от чувствительности регистрирующей системы можно, начиная с некоторой пороговой скорости нагревания, наблюдать промежуточное соединение В в газовой фазе.

Расчет показал, что если энергия активации в высокотемпературном пике вдвое превышает  $E$  в низкотемпературном пике, то для обнаружения промежуточных соединений при одинаковых значениях  $k^0$  скорость нагревания должна составлять не менее  $10^{11}$  град/с. Использование современных импульсных твердотельных лазеров со временем излучения  $\sim 10^{-8}$  с позволяет достигать скоростей нагревания  $10^{10}\text{--}10^{12}$  К/с. Таким образом, задача обнаружения промежуточных соединений при каталитической реакции может быть решена при условии высоких скоростей нагрева поверхности.

Возможности лазерной ТПР были продемонстрированы в цикле работ А.В. Склярова и В.В. Розанова, применивших этот метод к изучению упоминавшейся выше реакции дегидрирования циклогексана. Было показано, что под действием лазерного импульса ( $\lambda = 694.3$  нм,  $\tau = 30$  нс) с поверхности катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащего адсорбированный *n*-гексан, в газовую фазу помимо главного продукта – бензола десорбировались также циклогексен и циклогексадиен. Эти эксперименты подтвердили представления о механизме реакции путем последовательного дегидрирования циклогексана в циклогексен, далее – в циклогексадиен и затем – в бензол.

Следует, однако, учесть, что при лазерной термодесорбции возможны возбуждение фононов и электронов твердого тела, а также появление нетермических каналов десорбции. См. об этом в разд. 4.3.

### 3.8. ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В КАТАЛИЗЕ

В открытых системах при значительных отклонениях от равновесия в кинетике каталитических реакций возникают новые стационарные состояния, стабилизирующиеся за счет обмена веществом и теплом со средой. Эти системы организованы в пространстве или во времени или одновременно в пространстве и времени. Нобелевский лауреат И.Р. Пригожин назвал их диссипативными структурами.

Формирование диссипативных структур связано с резкими переходами (бифуркациями) от системы с одними параметрами к системе с другими.

Согласно Пригожину, наблюдаются диссипативные структуры четырех типов: 1) пространственно-упорядоченные структуры; 2) бистабильные структуры (типа «триггера»); 3) периодические во времени структуры (автоколебания); 4) пространственно-временные периодические структуры (автоволны). В гетерогенном катализе существуют диссипативные структуры всех четырех типов.

Диссипативные структуры наблюдаются в случаях, когда выполняются следующие условия: 1) система является термодинамически открытой, т.е. может обмениваться веществом и (или) энергией со средой; 2) динамические уравнения системы нелинейны; 3) отклонения от равновесия превышают критическое значение; 4) микроскопические процессы протекают кооперативно (согласованно).

**Упорядоченные пространственные структуры.** Диссипативные структуры первого типа – упорядоченные пространственные структуры – широко изучали методами дифракции рентгеновских лучей и электронов. Замечательным открытием явилось обнаружение образования упорядоченных двумерных адсорбционных слоев в адсорбции и катализе. Это привело к постепенному отходу от статистической трактовки адсорбции, рассмотренной в разд. 2.5. Если до достижения монослойного покрытия адсорбция проходит через серию последовательных двумерных фазовых превращений, это должно сказаться на кинетике адсорбции: на кинетических кривых появляются скачки. Учет кинетики этих процессов приводит к качественным изменениям кинетических уравнений. Проблема двумерных адсорбционных фаз рассмотрена нами в разд. 4.7.

**Бистабильные структуры типа триггера.** Диссипативные структуры второго типа – два стационарных режима, соответствующих одним и тем же параметрам (давление, температура, состав смеси) со скачкообразным переходом между ними – давно известны в гетерогенном катализе. Критические явления в окислении  $H_2$ ,  $CO$  и углеводородов на платине были объяснены саморазогревом в условиях экзотермической реакции и переходом в диффузионную область. Причины простейшей бистабильности ясны из рис. 3.18. Разогрев за счет теплоты экзотермической реакции в соответствии с уравнением Аррениуса (3.10) соответствует кривой  $Q_R$ . Теплоотвод  $Q_A$  линейно растет с температурой. Эти две кривые пересекаются в трех точках ( $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$ ), соответствующих трем стационарным состояниям. Два из них –  $S_1$  и  $S_3$  – устойчивы, третье –  $S_2$  – неустойчиво. В нижнем стационарном состоянии  $S_1$  разница между температурой катализатора и температурой газовой фазы мала и реакция протекает в кинетической области. Состояние  $S_2$  неустойчиво. Состояние  $S_3$  соответствует диффузионной области, когда разница между температурой газовой фазы и температурой поверхности значительна.

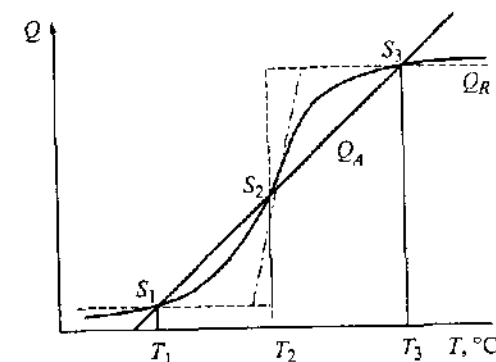
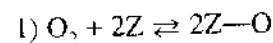


Рис. 3.18. Диаграмма множественности стационарных режимов протекания экзотермической реакции на гладком зерне катализатора

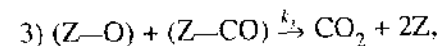
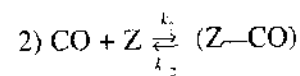
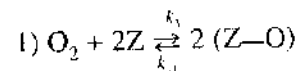
Бывают и чисто кинетические причины множественности стационарных состояний, которые можно объяснить на основании закона действующих поверхностей. В качестве примера рассмотрим окисление  $CO$  на платине.

В ударном механизме Или–Ридила



нелинейных стадий нет и имеется лишь одно стационарное состояние.

Если же реакция протекает по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда:



где  $Z$  – свободный адсорбционный центр, взаимодействие между промежуточными веществами ( $Z-O$  и  $Z-CO$ ) приводит к нелинейности в кинетическом уравнении и к появлению трех стационарных состояний. Если  $x$  и  $y$  – концентрации адсорбированного кислорода  $[Z-O]$  и оксида углерода  $[Z-CO]$  соответственно, то можно написать следующие кинетические

уравнения:

$$dx/dt = 2k_1 P_{O_2}(1-x-y)^2 - 2k_{-1}x^2 - k_3xy \quad (3.104)$$

и

$$dy/dt = k_2 P_{CO}(1-x-y) - k_{-2}y - k_3xy, \quad (3.105)$$

В стационарном состоянии  $dx/dt = 0$  и  $dy/dt = 0$ , и мы получаем три решения, соответственно три стационарных состояния – одно неустойчивое и два устойчивых. При необратимой адсорбции в приведенной схеме ( $k_{-1} = k_{-2} = 0$ ) есть два граничных состояния, когда стационарная поверхность покрыта кислородом ( $x = 1, y = 0$ ) и когда стационарная поверхность покрыта СО ( $x = 0, y = 1$ ). Можно показать, что множественные состояния будут возникать при низких  $P_{CO}$  и высоких  $P_{O_2}$ , если  $2k_1P_{O_2} > k_2P_{CO}$  при достаточно высоких  $k_3$ . Такие стационарные состояния, когда поверхность покрыта или кислородом, или СО, действительно, наблюдались экспериментально.

**Автоколебания.** Диссипативные структуры третьего типа – периодические изменения скорости реакции или автоколебания. Причины автоколебательных реакций таковы: взаимодействия промежуточных веществ или взаимодействия между исходными и промежуточными веществами; автокатализ, изменение энергии активации при заполнении поверхности (например, при ее заряджении); термokinетический механизм – разогрев и охлаждение (если теплоемкость системы велика), гетерогенно-гомогенный механизм, существование двух и более поверхностных форм, существование двух разных фаз (например, окисленной и восстановленной). Во всех этих случаях могут возникать нелинейные кинетические уравнения.

Автоколебания наблюдали в основном в окислительных каталитических реакциях.

На рис. 3.19 показано автоколебательное окисление СО на Pt-катализаторе. Колебания появляются при удалении системы от равновесия. Они могут иметь строго периодический характер (см. рис. 3.19), но могут возникать и модулированные биопериодические колебания. В определенных условиях могут появиться устойчивые хаотические колебания. Во время периода колебания диссипация энергии в системе точно компенсируется энергией, поступающей из внешних источников. Периоды автоколебательных реакций лежат в диапазоне от долей секунды до десятков минут.

Можно получить автоколебания из схемы окисления СО по Ленгмюру–Хиншелвуду. Для этого надо добавить в обсужденную выше схему окисления СО (1–3) четвертую, буферную, стадию:

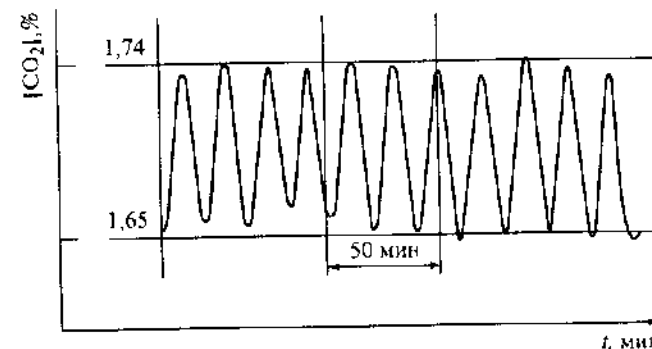
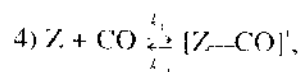


Рис. 3.19. Автоколебания окисления СО на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

где  $[Z-CO]'$  – промежуточное вещество, не участвующее в основной реакции. Эту стадию можно интерпретировать как медленное отравление поверхности катализатора или как медленный уход СО с поверхности в объеме катализатора за счет диффузии, растворения газа в объеме катализатора. Подобные процессы наблюдались экспериментально. К уравнениям (3.104) и (3.105) при этом добавляется еще одно:

$$dq/dt = k_4(1-x-y-q) - k_{-4}q, \quad (3.106)$$

где  $q$  – концентрация комплексов  $[Z-CO]'$ . Решив систему дифференциальных уравнений, получим три стационарных состояния. При достаточно малых значениях  $k_4$  и  $k_{-4}$  среднее (неустойчивое) состояние схемы 1–3 может сохраняться в виде автоколебания. Таким образом, наблюдавшиеся экспериментально автоколебания скорости окисления СО на платине осуществляются в результате сочетания совокупности быстрых реакций 1–3 (стандартный адсорбционный механизм) с медленной обратимой стадией 4.

До сих пор ведутся дискуссии о природе синхронизации автоколебаний на поликристаллических катализаторах. Наиболее распространенная причина – синхронизация через газовую фазу.

**Автоволны.** Диссипативные структуры четвертого типа – пространственно-временные структуры, автоволны. Их наблюдали на гладких поверхностях катализаторов в тех же условиях, что и автоколебания. Например, методом дифракции медленных электронов и фотоэлектронной эмиссии были обнаружены автоволны при окислении СО на монокристалле Pt. Реакция начинается на ребрах монокристаллов, где концентрация структурных дефектов, инициирующих реакцию, максимальна и где максимальна концентрация адсорбированного кислорода ( $O_{адс}$ ). В прилегающей к дефектам зоне СО реагирует при реакции с этим кислородом и реакция



перемещается в следующую зону. Считают, что автоволны могут быть основным механизмом распространения автоколебаний при окислении СО на поликристаллической платине.

### 3.9. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ. ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ IN SITU

Закон действующих поверхностей (3.34) связывает скорость каталитической реакции с концентрацией реагирующих частиц (комплексов) на поверхности ( $\theta$ ). Однако до последнего времени величины  $\theta$  определяли косвенно – на основании измерения давлений реагентов в газовой фазе или растворенных веществ в жидкой фазе. Измерить реальные концентрации участников реакции на поверхности позволяют физические методы исследования, в первую очередь ИК-спектроскопия. Использование физических методов исследования для определения концентраций промежуточных веществ и их изменения в процессе реакции означает переход кинетики гетерогенно-каталитических реакций на новый уровень.

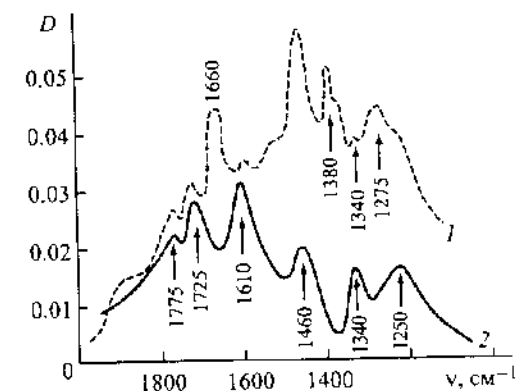
Для описания механизма гетерогенно-каталитической реакции необходимо знать строение всех промежуточных соединений и скорости элементарных реакций с их участием. Как отмечено в разд. 3.5, выводы из стационарной кинетики на основе соответствия наблюдаемого кинетического уравнения суммарной реакции кинетике предполагаемых элементарных стадий неоднозначны. Во-первых, точность кинетических экспериментов недостаточна, для того чтобы различить несколько возможных механизмов, а, во-вторых, новые данные показывают, что реальные механизмы катализа значительно сложнее, чем простые механизмы Ленгмюра–Хиншелвуда или Или–Ридила, рассмотренные нами в разд. 3.4.

Существенное продвижение в механизме катализа стало возможным после привлечения методов нестационарной кинетики и физических, в первую очередь спектральных, методов исследования *in situ*, т.е. таких методов, которые могут применяться в условиях протекания каталитической реакции. Самым распространенным и информативным спектроскопическим методом является ИК-спектроскопия, которая дает сведения непосредственно о структуре поверхностных соединений, позволяет экспериментально получить значения заполнения  $\theta$  и использовать их в кинетических уравнениях.

**Инфракрасная (ИК-) спектроскопия.** ИК-спектроскопия является разделом оптической спектроскопии, изучающим спектры поглощения, отра-

Рис. 3.20. ИК-спектры поверхностных соединений, полученных после обработки катализатора Co–Mo–Bi–Fe–O смесью пропилен-хлорид

1 – спектр чистого катализатора,  
2 – спектр катализатора, обработанного смесью



жения и испускания в интервале частот колебания или волновых чисел от 200 до 10 000  $\text{cm}^{-1}$  (соответственно длин волн от  $10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  см). ИК-спектр представляет сложную кривую (рис. 3.20) с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения соответствуют переходам между колебательными уровнями основного электронного состояния системы. ИК-спектры отличаются большой индивидуальностью, что позволяет использовать их для идентификации молекул или комплексов. Спектральные характеристики – число пиков, положение максимумов поглощения, их интенсивность и полуширина – зависят от масс колеблющихся атомов, геометрического строения молекулы, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др.

При колебании молекулы изменяется относительное положение атомов. Молекула, состоящая из  $N$  атомов, имеет  $3N-6$  нормальных колебаний, линейная молекула –  $3N-5$  нормальных колебаний. Таким образом, трехатомная нелинейная молекула, например молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , имеет три нормальных колебания (рис. 3.21). Колебание  $\nu_s$ , приводящее к растяжению связи O–H, называют валентным симметричным колебанием. Колебание  $\delta_s$ , связанное с изменением валентного угла, именуется деформационным симметричным колебанием, колебание  $\nu_{as}$ , связанное с несимметричным смещением атомов, называют валентным антисимметричным колебанием. Для воды валентное колебание лежит при частоте колебаний 3680  $\text{cm}^{-1}$ , деформационное симметричное колебание – при 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Эти частоты соответствуют колебательному переходу с нулевого на первый возбужденный уровень. При переходе колебательного кванта на более высокий уровень наблюдаются обертоны при более высоких энергиях и волновых числах (частоты более 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Интенсивность полос в ИК-спектре связана с изменениями дипольного момента при нормальном колебании. По-

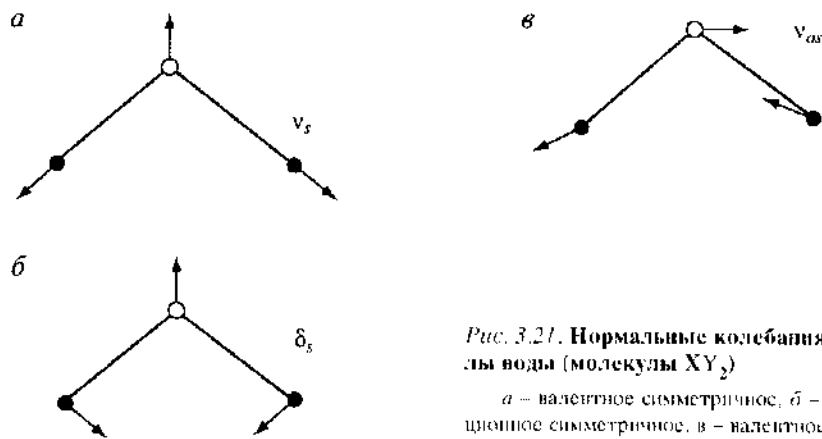


Рис. 3.21. Нормальные колебания молекулы воды (молекулы XY<sub>2</sub>)

*a* – валентное симметричное, *б* – деформационное симметричное, *в* – валентное антисимметричное

этому полосы колебаний связей O—H, C—O, N—H и т. д. имеют высокую интенсивность, а полосы колебаний неполярных групп C—C, O—O и других малоинтенсивны.

Для интерпретации ИК-спектров большое значение имеют характеристические колебания. Считается, что колебание является характеристическим, если одно из колебаний молекулы или комплекса совпадает по частоте и форме с одним из нормальных колебаний этого фрагмента молекулы. Например, характеристические колебания O—H-связей лежат вблизи 3680 см<sup>-1</sup>, C—O-связей – 2960 см<sup>-1</sup>, C=O-связей – 1650 см<sup>-1</sup>, C—C-связей – 900 см<sup>-1</sup> и т. д. Интерпретации ИК-спектров способствует также использование изотопно-замещенных молекул. Так, замена водорода на дейтерий приводит к уменьшению частоты валентного колебания X—H в  $\sqrt{2}$  раза.

ИК-спектроскопия была впервые применена к исследованию поверхностных соединений в работах А.Н. Теренина на примере ОН-групп на поверхности оксидов в области обертонов (~4000 см<sup>-1</sup>). ИК-спектроскопия поверхностных соединений часто приводит к более интенсивным полосам поглощения, чем в спектрах соответствующих объемных соединений. При взаимодействии молекул с поверхностью понижается их симметрия, в связи с чем практически все колебания становятся активными в ИК-области. Даже молекулярную адсорбцию таких неполярных молекул, как H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, удается наблюдать в ИК-спектрах после адсорбции.

Для исследования процессов на поверхности используется ИК-спектроскопия пропускания, отражательная и эмиссионная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения.

Спектрофотометры для измерения ИК-спектров на пропускание регистрируют пропускание ( $T$ ). В соответствии с законом Ламберта–Бэра или Бугера–Ламберта–Бэра

$$T = I/I_0 = 10^{-kdl}, \quad (3.107)$$

где  $I$  – интенсивность пропущенного монохроматического света;  $k$  – коэффициент поглощения;  $d$  – длина поглощающего слоя, в нашем случае – толщина слоя катализатора. Количественный спектроскопический анализ осуществляют с помощью величины оптической плотности  $D$ , определяемой в соответствии с (3.107) по формуле

$$D = \lg(I/I_0) = \epsilon cd, \quad (3.108)$$

где  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции,  $c$  – концентрация поглощающего вещества.

Чувствительность метода определяется как характеристиками детектора излучения (чувствительные термопары, термосопротивления и др.), так и коэффициентом экстинкции изучаемого вещества. В традиционно используемых ИК-приборах можно оценить количество поглощающих молекул, необходимых для получения достаточно интенсивного спектра поглощения. Например, для надежного определения адсорбированных молекул СО необходимо ~10<sup>17</sup> молекул в пробе или 10<sup>12</sup> молек/см<sup>2</sup> при удельной поверхности образца ~100 м<sup>2</sup>/г. Поскольку другие колебания характеризуются меньшими значениями коэффициента экстинкции (на 2–3 порядка), то и чувствительность по ним будет существенно меньше.

В последнее время для измерения ИК-спектров используют фурье-спектрометры (FTIR – Fourier transformed infrared), в которых основным элементом является интерферометр. Поток излучения источника делится на два луча, проходящих через образец и интерферирующих. Разность хода лучей варьируется подвижным зеркалом, отражающим один из пучков. Первоначальный сигнал представляет собой сумму большого числа гармонических сигналов. Для получения обычного ИК-спектра сигнал преобразуют с помощью компьютера. Преимуществами фурье-спектрометров являются: 1) повышение чувствительности примерно на порядок; 2) повышение разрешающей способности от 0.1–1 до 0.001 см<sup>-1</sup>; 3) высокое отношение сигнал/шум; 4) возможность работать в широком диапазоне длин волн; 5) быстрая регистрация спектра (секунды и доли секунды), что особенно важно в интересующих нас кинетических исследованиях.

Необходимость одновременного измерения кинетических и спектральных свойств системы («спектрокинетические» исследования) диктует ряд требований к конструкции спектральной кюветы, которая одновременно должна быть и каталитическим реактором. Такая кювета должна иметь небольшой объем, быть полностью обогреваемой, т.е. не иметь «мертвых» зон и «холодных» окон. Существенным является требование безградиентности. Некоторые конструкции таких кювет изображены на

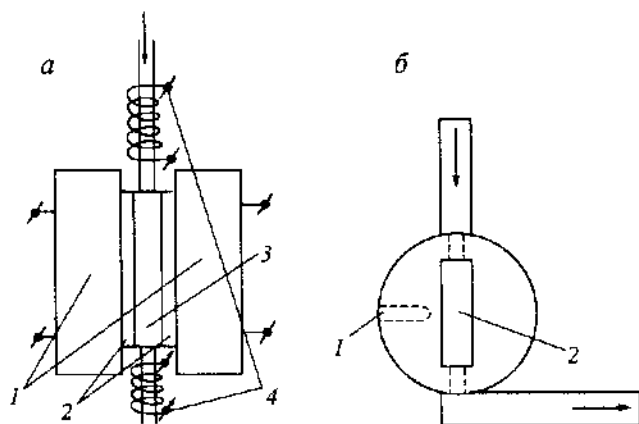


Рис. 3.22. Общая схема кюветы-реактора (а) и схемы реактора (б)

а) 1 – основной нагреватель, 2 – «окно», 3 – реактор, 4 – вспомогательный нагреватель;  
б) 1 – карман для термомпары, 2 – отверстие для образца

рис. 3.22. Они позволяют работать с катализаторами, обладающими малой и большой активностью.

Использование традиционного способа получения спектров поверхностных соединений на пропускание зачастую ограничено сильным собственным поглощением. Поэтому обычно необходимо применять достаточно тонкие прессованные таблетки порошка исследуемого вещества и специальные «окна». Кроме того, в спектральном диапазоне выше  $2000\text{ см}^{-1}$  чувствительность достаточно низка из-за большого собственного поглощения катализаторов. Наконец, из-за большой длины оптического луча в кювете на пропускание происходит наложение полос поглощения в газовой фазе и поверхностных соединений.

Преодолеть такого рода трудности удастся, применяя методику диффузного отражения в ИК-области спектра. Суть ее заключается в том, что приемник фиксирует свет, рассеянный порошкообразным образцом.

Для количественного описания спектров диффузного отражения используют формулу Кубельки–Мунка

$$K/S = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty, \quad (3.109)$$

где  $K$  – коэффициент поглощения образца;  $S$  – коэффициент рассеяния образца;  $R_\infty$  – доля света, отраженного бесконечно толстым образцом.

После адсорбции молекул на бесконечно толстом образце формула Кубельки–Мунка запишется в следующем виде:

$$(K + \epsilon c/S) = (1/R - R_\infty)^2 / 2R, \quad (3.110)$$

где  $R$  – доля света, отраженного образцом с адсорбированным слоем;  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции адсорбированного вещества;  $c$  – его концентрация.

Величины  $R$  и  $R_\infty$  определяют из спектра. Способ их определения показан на рис. 3.23. Интенсивность линии находят по формуле

$$I = (R_\infty - R) / R_\infty, \quad (3.111)$$

Взяв разность выражений (3.110) и (3.109), с учетом (3.111) получим соотношение, связывающее интенсивность полосы поглощения адсорбированного вещества и его концентрацию,

$$F(R) = I(1/R - R_\infty) = 2\epsilon c/S. \quad (3.112)$$

Оценка длины оптического пути в спектроскопии диффузного отражения дает величину 2–3 мм, что значительно выше длины пути в методике пропускания. Большой путь света в образце и является одной из причин высокой чувствительности метода диффузного отражения. Для сильно-рассеивающих образцов чувствительность метода диффузного отражения на порядок выше таковой метода пропускания. Проведение количественных измерений требует, как это следует из формулы Кубельки–Мунка (3.109), определения величины коэффициента рассеяния ( $S$ ). Можно, однако, показать, что для малоинтенсивных образцов концентрацию поглощающего вещества и интенсивность полосы в спектре связывает соотношение, аналогичное закону Ламберта–Бэра (3.107),

$$-\epsilon c L_{\text{эф}} = \ln R/R_\infty, \quad (3.113)$$

где  $L_{\text{эф}}$  – длина оптического пути света в образце.

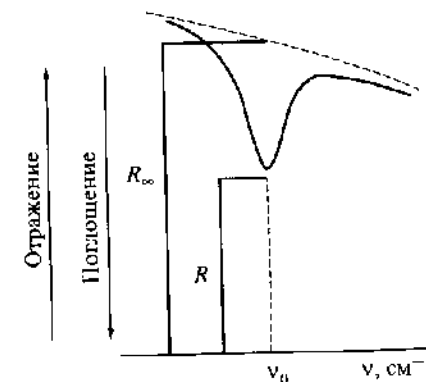


Рис. 3.23. Определение  $R$  и  $R_\infty$  из ИК-спектров диффузного отражения

В литературе ИК-фурье-спектроскопию диффузного отражения обозначают сокращением DRIFTS (diffuse reflectance infrared Fourier-transformed spectroscopy). Ее применяют в спектральном интервале  $1800\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ . Спектроскопию пропускания используют в интервале  $400\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ . Временное разрешение обоих методов – до 1 с.

Реже применяют эмиссионную ИК-спектроскопию. Это единственный спектральный метод, в котором нагрев образца не препятствует измерению, а является его необходимым условием. Большинство ранних работ по изучению процессов излучения энергии было посвящено эмиссии черного тела. При нагреве черное тело испускает энергию с распределением частот, зависящим от температуры и не зависящим от природы материала, из которого это тело сделано. Однако реальные материалы не являются черными телами и демонстрируют колебательный спектр. Для количественного описания используют выражения типа закона Ламберта–Бэра (3.107), а для малопоглощающих, но сильнорассеивающих образцов – математический аппарат спектроскопии диффузного отражения [(3.109)–(3.113)]. С помощью эмиссионной спектроскопии удалось получить спектры адсорбированных веществ на поверхности массивных металлов, чего не удавалось сделать с помощью других двух методов.

**Рамановская (КР-) спектроскопия.** В спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), как ее называют в России, или в рамановской спектроскопии, как ее называют за рубежом, исследуют излучение, рассеянное образцом. Разница в терминологии связана с тем, что этот вид спектроскопии был открыт в 1928 г. независимо Ч.В. Раманом и К. Кришнаном в Индии и Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом в СССР. Если образец облучают светом в видимой области спектра с частотой  $\nu_0$ , большая часть света претерпевает рэлеевское рассеяние, при котором частота основной части рассеянного спектра также имеет частоту  $\nu_0$ . Однако частота небольшой части рассеянного света изменяется и принимает новое значение  $\nu_0 - \nu_i$  (стоксовы линии) или  $\nu_0 + \nu_i$  (антистоксовы линии, симметричные стоксовым). Энергетический сдвиг, величина  $h(\nu_0 - \nu)$ , оказывается в точности равным энергии колебательного или вращательного перехода (рис. 3.24). Сдвиги частот  $\Delta\nu$  дают колебательно-вращательные спектры вещества. Однако правила отбора в рамановской спектроскопии отличаются от правил отбора, действующих в ИК-спектроскопии. В рамановской спектроскопии проявляются изменения поляризуемости молекулы при колебании. Колебания, активные в ИК-спектре, могут быть активными и неактивными в спектре КР и наоборот. ИК-спектры и спектры КР взаимно дополняют друг друга, так что совместное их использование позволяет получить практически полную информацию о структуре соединения.

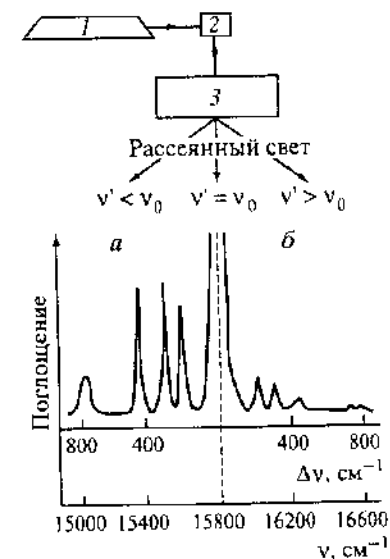


Рис. 3.24. Схема рамановского рассеяния

1 – лазер, 2 – образец, 3 – спектрометр.  
Области: а – стоксова, б – антистоксова;  
 $\Delta\nu$  – сдвиг рамановской частоты

Рамановская спектроскопия в применении к катализу имеет некоторые преимущества перед ИК-спектроскопией. В связи с тем, что она представляет спектроскопию рассеяния света, здесь не требуется хорошее пропускание образца. Поэтому не требуется применять специальные методы размола и таблетирования катализатора. Далее, применение ИК-спектроскопии оксидов из-за сильного поглощения затруднено при частотах ниже  $1000\text{ см}^{-1}$  и особенно ниже  $400\text{ см}^{-1}$ . В отличие от нее рамановские спектры без труда регистрируются в диапазоне от 50 до  $4000\text{ см}^{-1}$  и выше. Наконец, кюветы-реакторы не требуют «окон» из специальных материалов, как в ИК-спектроскопии; реактор изготавливают из кварца или из стекла.

Однако рамановская спектроскопия для снятия спектров адсорбированных молекул встречает ряд технических трудностей, связанных с эмиссией света с нагретых стенок. Главный ее недостаток – очень низкая интенсивность рамановских линий:  $\sim 10^{-7}$  от интенсивности падающего света. Поэтому рамановская спектроскопия использовалась в основном для регистрации спектров катализатора, а не адсорбированных молекул. Например, изучали процессы окисления и восстановления молибденсодержащих катализаторов по изменению рамановских линий  $\text{Mo=O}$ .

Значительное увеличение чувствительности рамановской спектроскопии было достигнуто с применением лазерных источников. Отсюда название – «лазер-раман-спектроскопия» (LRS). Применяют лазеры с длиной волны от 400 до 700 нм. В случае интенсивных лазерных пучков возникают новые трудности: фоновая флуоресценция и сильный нагрев образца

под пучком падающего света. Для того чтобы избежать нагрева, применяют «бегающий луч», сканирующий разные участки поверхности, или облучение лазерными импульсами.

Дальнейшее увеличение чувствительности рамановской спектроскопии было обеспечено открытием эффекта SERS (surface enhanced Raman scattering), или ГКР (гигантское комбинационное рассеяние). При адсорбции на Ag, Au, Cu и некоторых других металлах чувствительность (сечение рассеяния) возрастает в  $10^3$ – $10^6$  раз. Такой чувствительности уже достаточно для измерения поверхности и адсорбции. Временное разрешение может быть доведено до величины меньше 10 с.

Весьма интересен обнаруженный недавно новый эффект: повышение эффективности SERS в  $10$ – $10^{14}$  раз на поверхности коллоидных частичек Ag в среде определенного химического состава, например в присутствии ионов Cl, Br и I. Другие анионы не оказывают усиливающего действия. Подобное повышение чувствительности позволяет получать колебательные спектры индивидуальных молекул.

Теория эффекта SERS показывает, что для его проявления необходимо иметь специальный плазмонный спектр (коллективный спектр колебаний электронного газа, как у Ag, Au, Cu) и шероховатую поверхность. Однако и на других металлах можно получить эффект SERS, если нанести их в виде тонкой пленки поверх Ag, Au или Cu. Недавно показано, что и на таких металлах, как Pt, Rh, Pd, Ru, Fe, Co, Ni, можно получить эффект SERS с увеличением чувствительности на 1–4 порядка, если увеличить специальными методами шероховатость их поверхности. На обработанной таким методом Pt удалось снять рамановские спектры поверхностных соединений в условиях окисления метанола в формальдегид.

**Спектроскопия генерации суммарной частоты лазерного излучения.** Новые лазерные методы колебательной спектроскопии поверхностных соединений основаны на нелинейных эффектах. Любой эффективный нелинейный оптический метод для колебательной спектроскопии поверхностных соединений должен удовлетворять трем критериям:

- 1) он должен быть эффектом второго порядка, т. е. откликаться на анизотропию поверхности;
- 2) входной сигнал по энергии должен соответствовать колебательным переходам на поверхности (ИК-область);
- 3) выходной сигнал по энергии должен быть в ближней ИК- или видимой области, чтобы было легко использовать фотоумножитель.

Этим требованиям удовлетворяет SHG-спектроскопия (secondary harmonic generation) – спектроскопия второй гармоники лазерного излучения. SHG является оптическим нелинейным переходом второго порядка, запрещенным в системах с центросимметрией. Именно нарушения такой сим-

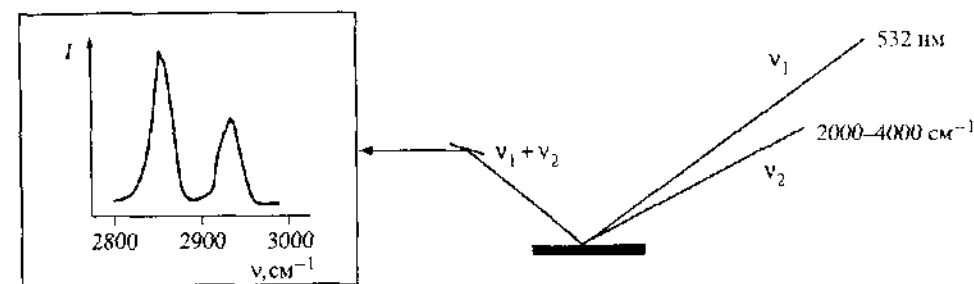


Рис. 3.25. Схема метода SFG

метрии имеют место на поверхности. Поэтому SHG высокочувствительна к переходам на поверхности.

Другой нелинейный процесс, успешно применяющийся к исследованию адсорбции, в частности для характеристики C–H и C–O-колебаний адсорбированных частиц, это SFG-спектроскопия (sum frequency generation) – спектроскопия генерации суммы частот. Сигнал SFG получается за счет пространственного и временного перекрывания двух субпикосекундных лазерных импульсов в видимой области (рис. 3.25) с частотой  $\nu_{vis}$  (например, при 532 нм) и в ИК-области с частотой  $\nu_{IR}$ . Высокоэнергетическое возбуждение эмиттирует фотон с суммарной частотой

$$\nu_{SFG} = \nu_{IR} + \nu_{vis} \quad (3.114)$$

Измерения колебательного спектра таким образом переносятся в более чувствительную видимую область. Зависимость чувствительности от частоты характеризуется как колебательный спектр. Интенсивность пика измеряется в произвольных единицах и зависит от характеристики лазеров, чувствительности детектора, выравнивания лазерных пучков и т.д. Точность измерения ИК-частоты  $\pm 3$   $\text{см}^{-1}$ . Чувствительность метода очень высока и позволяет получать колебательные спектры молекул, адсорбированных на гранях монокристалла. Размер пятна поверхности, на которое падает пучок, 0,5–2,0 мм. Молекулы в газовой фазе не регистрируются. Это позволяет снимать спектры SFG *in situ* при атмосферном и более высоком давлении. Использование коротких, субпикосекундных импульсов дает возможность изучать динамику процессов на поверхности. Начались исследования и по применению SFG в фемтосекундной кинетике (времена  $10^{-12}$ – $10^{-15}$  с).

Методом SFG была детально изучена адсорбция CO на металлических пленках. Оказалось, что интенсивность спектра сильно зависит от характера подложки, на которую напыляли пленку металла. Сигнал SFG для ад-

сорбции CO на дисперсных частицах Pt был в 10 000 раз интенсивнее сигнала CO на гладкой Pt.

**Спектроскопия характеристических потерь электронов низкой энергии.** Еще один вид спектроскопии, представляющий сведения о колебательном спектре поверхностных соединений, – это спектроскопия характеристических потерь энергии низкоэнергетических электронов. Из-за отсутствия общепринятой русской терминологии мы будем в дальнейшем применять английскую аббревиатуру HREELS (high resolution electron energy loss spectroscopy).

В методе HREELS пучок электронов с энергией от 1 до 10 эВ (1 эВ соответствует 23.06 ккал/моль, или 96.483 кДж/моль) и с распределением энергии около  $\pm 10$  мэВ ( $50\text{--}100\text{ см}^{-1}$ ) падает на поверхность и возбуждает колебания различных химических связей (M–H, M–C, C–C, C–H) в интервале частот от 100 до 300 мэВ ( $800\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ ). Энергия отраженных электронов

$$E_{\text{отраж}} = E_{\text{нал}} - E_{\text{колеб}} \quad (3.115)$$

детектируется с помощью специального анализатора энергии. В спектроскопии HREELS действуют те же правила отбора, что и в ИК-спектроскопии: спектрально активны колебания с дипольным моментом, перпендикулярным поверхности.

Преимуществом метода HREELS является высокая чувствительность: 0.01–0.1 монослоя на гладких поверхностях для молекул с большим дипольным моментом типа CO. Благодаря высокой чувствительности удалось измерить C–C- и C–H-колебания в адсорбированных молекулах, если последние имеют перпендикулярную компоненту при адсорбции.

В то же время метод HREELS характеризуется более худшим разрешением (в лучшем случае 3 мэВ или  $25\text{ см}^{-1}$ , обычно 6–12 мэВ или  $50\text{--}100\text{ см}^{-1}$ ), чем ИК-спектроскопия. Кроме того, метод HREELS, как и другие методы электронной спектроскопии (фотоэлектронная и оже-спектроскопия – см. об этом в разд. 9.2) нельзя применить при высоком давлении, обычном для каталитических процессов. Максимальное возможное давление составляет  $10^{-3}$  Па ( $10^{-5}$  мм рт.ст.). При этом следует иметь в виду, что каталитическая реакция в обычных условиях, т.е. при высоких давлениях, может протекать по другому механизму. Проблема разрыва по давлению (pressure gap) будет специально рассмотрена нами в гл. 9.

**Метод EXAFS.** После появления мощных источников рентгеновских лучей, в особенности синхротронного излучения, расширилось применение рентгеновской спектроскопии. Для исследования катализаторов и каталитической реакции *in situ* успешно применяют два рентгеновских метода:

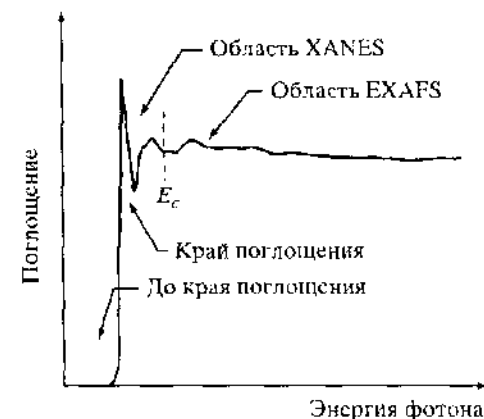


Рис. 3.26. Схема методов EXAFS и XANES

$E_c$  – энергия, при которой длина волны падающе возбужденного фотона соответствует межатомному расстоянию

EXAFS (extended X-rays absorption fine structure – протяженная тонкая структура рентгеновского края поглощения) и XANES (X-rays absorption near edge structure – ближняя структура рентгеновского края поглощения). На рис. 3.26 изображена зависимость рентгеновского поглощения от энергии фотона. На рентгеновском спектре можно наблюдать: 1) край рентгеновского поглощения, соответствующий переходу электронов с глубоких уровней (K, L, M) на свободные уровни выше уровня Ферми; 2) область XANES; 3) область EXAFS. Интервал энергии, охватывающий спектр, составляет 3–25 кэВ.

Тонкая структура спектра EXAFS объясняется интерференцией между спектром поглощения основного атома и поглощением отраженных лучей от соседних атомов. Поэтому спектры EXAFS используют для определения расстояний между атомами, особенно для неупорядоченных систем, где нельзя применять дифракцию рентгеновских лучей и электронов. В катализе метод EXAFS использовали для определения межатомных расстояний в нанесенных катализаторах и в адсорбированных соединениях, а в сочетании с методом XANES – для определения валентных углов, числа и природы соседних атомов, термического беспорядка в приповерхностном слое и электронного состояния атомов.

Недостаток метода EXAFS – необходимость привязки к источнику синхротронного излучения, преимущество – возможность использования метода для исследования каталитических реакций *in situ* при достаточно высоких давлениях.

**Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).** Явление резонансного поглощения радиочастотной электромагнитной энергии с ненулевыми магнитными моментами ядер, находящихся во внешнем однородном постоянном магнитном поле  $H_0$ , на которое накладывается радиочастотное поле  $H_1$ , пер-

пендикулярное полю  $H_0$ , называют ядерным магнитным резонансом (ЯМР). Ненулевым ядерным магнитным моментом обладают ядра  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$  и другие, часто применяющиеся в химических исследованиях. Для атомов диамагнитных веществ, у которых ядерный спин  $I = 1/2$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), возможны две ориентации дипольного момента ядра  $\mu$ : по полю и против поля. Возникающие два уровня энергии  $E$  за счет взаимодействия магнитного момента ядра с полем  $H_0$  разделены интервалом  $\Delta E = 2\mu H_0$ . В общем случае для атома с ядерным спином  $I$  возникает  $2I+1$  уровней энергии. Для измерения спектра ЯМР образец в стеклянной ампуле помещают как сердечник в катушку генерирующего контура  $H_1$ , который расположен в зазоре постоянного магнита, создающего поле  $H_0$ , так что  $H_0 \perp H_1$ .

Важнейшей характеристикой спектров ЯМР в химических исследованиях является химический сдвиг  $\delta$  – взятое с соответствующим знаком отношение разности частот наблюдаемого сигнала ЯМР и некоторого условно выбранного сигнала (в миллионных долях, м.д.). Химический сдвиг измеряют в безразмерных величинах  $\delta_i$ , отсчитанных от пика эталонного сигнала. Если стандарт дает сигнал на частоте  $\nu_0$ , тогда

$$\delta_i = (\nu_i - \nu_0)/\nu_0 \quad (3.116)$$

Общепринятый стандарт для ПМР (протонного магнитного резонанса) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  – тетраметилсилан (ТМС).

Метод ЯМР высокоинформативен и позволяет определить по химическому сдвигу детали структуры молекулы, взаимное положение атомов, химически неэквивалентные позиции. Однако эти спектры измеряются в основном в жидкости. Для твердых тел из-за коротких времен релаксации и магнитных диполь-дипольных взаимодействий (взаимодействия ядерных спинов с окружающей средой) наблюдаются широкие линии ЯМР, затрудняющие регистрацию спектра ЯМР. Однако, если закрутить твердый образец с очень большой скоростью вокруг оси, наклоненной под углом  $54^\circ 44'$  к полю  $H_0$ , в твердом теле можно получить спектры высокого разрешения с почти столь же узкими линиями, как и в жидкости. Такой угол называют магическим углом, а метод – MAS NMR (magic angle spinning nuclear magnetic resonance).

Применительно к катализу *in situ* метод ЯМР был успешно использован для изучения таких реакций, как каталитическая полимеризация, которая может быть исследована в жидкой фазе в условиях изолированного статического реактора. Однако для изучения большинства других каталитических реакций *in situ* возникают технические трудности, связанные с необходимостью непрерывного введения реагентов во вращающуюся ампулу-

реактор, которые пока препятствуют широкому применению метода ЯМР для исследований *in situ*. Для анализа газовых продуктов обычно приходится вскрывать ампулу. Недостатком является и необходимость применения низких температур, в лучшем случае комнатной, для измерения ЯМР-спектров. Для исследования высокотемпературных реакций реактор после проведения реакции охлаждают. Эта процедура требует нескольких минут.

Самым главным недостатком является недостаточная чувствительность метода ЯМР: требуется более  $10^{19}$  молек/г для атомов водорода в составе молекул (ПМР) и более  $10^{20}$  молек/г (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ). Поэтому применение метода ЯМР в основном ограничено катализом на цеолитах, где можно получить высокие эффективные концентрации молекул и промежуточных веществ в образце.

Не имея возможности перечислить все новые методы, отметим, что из всех применяемых в каталитических исследованиях спектроскопических методов наиболее разработанным и распространенным остается ИК-спектроскопия. Поэтому именно ИК-спектроскопию рекомендуют для исследования кинетики каталитических реакций *in situ*.

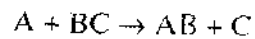
## Глава 4. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

### 4.1. ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К КАТАЛИЗУ

Теория активированного комплекса, теория (метод) переходного состояния, или теория абсолютных скоростей реакции, была создана в 1930-х годах Г. Эйрингом, М. Эвансом и М. Поляни. Она позволяет рассчитывать скорости элементарных химических реакций на основании знания об электронном строении и свойствах молекул реагентов.

**Поверхности потенциальной энергии.** В основе теории абсолютных скоростей реакций лежит представление о многомерной поверхности потенциальной энергии реакционной системы. В общем случае многомерная поверхность потенциальной энергии системы из  $N$  атомов представляет функцию потенциальной энергии  $U$  от их внутренних координат или внутренних степеней свободы (вращательных и колебательных). В системе из  $N$  атомов число внутренних степеней свободы  $n = 3N - 6$  (или  $n = 3N - 5$ , если ядра расположены на одной линии).

Простейшая двумерная поверхность потенциальной энергии ( $n = 2$ ) для реакции



при расположении атомов А, В и С на одной прямой изображена на рис. 4.1. По осям координат – расстояния ( $r$ ) А–В и В–С. Реагентам и продуктам реакции на ней соответствуют относительно небольшие значения потенциальной энергии (долины), разделенные областью повышенной потенциальной энергии (потенциальный барьер). Штриховую кривую, проходящую по дну долин через потенциальный барьер, называют координатой реакции.

Часто используют одномерные схемы, представляющие сечение вдоль координаты реакции (рис. 4.2). На этих схемах состояния А + ВС и АВ + С являются устойчивыми минимумами, а вершине потенциального барьера соответствует седловинная точка, или точка перевала (х). Высота потенциального барьера определяется конфигурацией частиц, величиной энергии, необходимой для преодоления отталкивания, и некоторыми другими

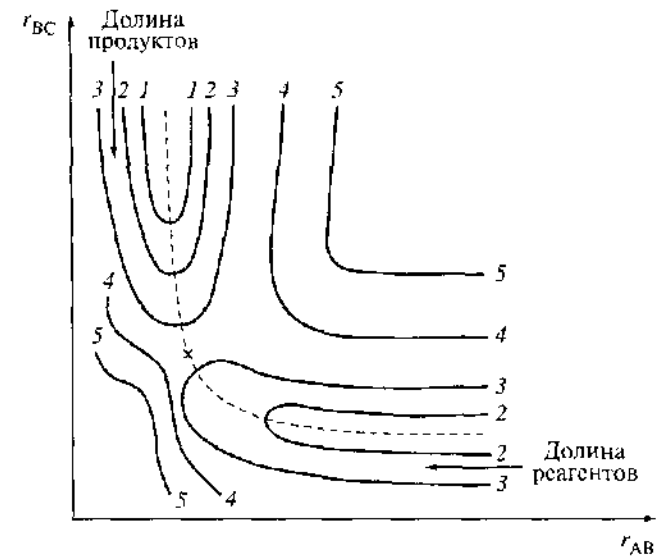


Рис. 4.1. Простейшая двумерная поверхность потенциальной энергии для реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$  при расположении всех трех атомов на одной прямой

По осям координат – межатомные расстояния  $r_{BC}$  и  $r_{AB}$ . Кривые 1–5 – уровни постоянной энергии; штриховая линия – координата реакции; х – седловинная точка

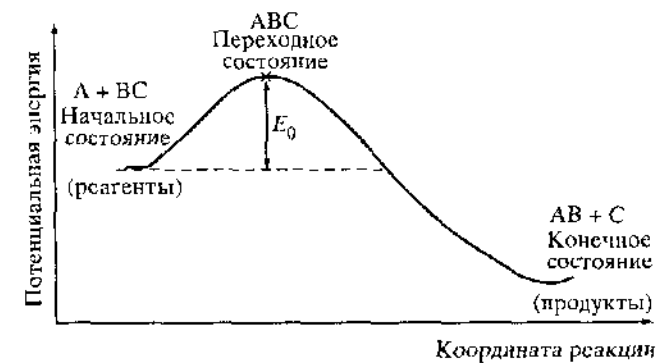


Рис. 4.2. Диаграмма потенциальной энергии вдоль координаты реакции



факторами. Каждому расстоянию между реагирующими частицами отвечает точка на поверхности потенциальной энергии.

Химическая реакция рассматривается как переход от конфигурации реагентов к конфигурации продуктов через точку ABC. Эту точку (или некий малый отрезок траектории реакции длиной  $\delta$ ) называют *активированным комплексом*, или *переходным состоянием*. Разность  $E_0$  между энергиями начального состояния и активированного комплекса ABC представляет собой энергию активации элементарной реакции  $A + BC$ . Координата реакции – наиболее выгодный путь протекания реакции, требующий наименьших энергетических затрат.

Начиная с работ Г. Эйринга, существует много приближенных расчетных способов нахождения поверхностей потенциальной энергии для адсорбции и катализа. Точные подходы требуют сложных квантово-механических вычислений на практике и в расчетах скоростей адсорбции и катализа почти не применяются.

**Активированный комплекс.** В основе *теории активированного комплекса*, или *теории переходного состояния* (она же – теория абсолютных скоростей), лежат три предположения.

1. Соблюдается максвелл-больцмановское равновесие между активированным комплексом и реагентами; поэтому их концентрацию можно вычислить с помощью функции распределения Максвелла–Больцмана.

2. Скорость реакции отождествляется со скоростью распада активированного комплекса. Реакция протекает с преодолением самого низкого потенциального барьера в точке активированного комплекса или вблизи от него.

3. Преодоление потенциального барьера вблизи активированного комплекса описывается как поступательное движение системы вдоль координаты реакции. Движение системы (протекание реакции) вдоль координаты реакции возможно только в направлении образования продуктов реакции. Это значит, что активированный комплекс, если уж он образовался, не может превращаться обратно в исходные вещества.

Это свойство коренным образом отличает активированный комплекс, описывающий элементарный акт реакции, от свойств промежуточных продуктов, описывающих путь химического превращения и обнаруживаемых физическими методами исследования (см. разд. 3.9). Уже самого образования активированного комплекса достаточно для осуществления реакции.

Активированные комплексы – это те же частицы или комплексы частиц, отличающиеся только конфигурацией с повышенным запасом энергии и неустойчивые в направлении координаты реакции. Их среднее время жизни

$$\tau^{\ddagger} = 2\pi h / \kappa T, \quad (4.1)$$

где  $h$  и  $\kappa$  – постоянные Планка и Больцмана соответственно. При обычных для химических реакций температурах  $\tau^{\ddagger} \approx 10^{-13}$  с, т.е. близко к времени одного колебания. Такие времена были до сих пор недоступны экспериментатору. Положение изменилось с появлением *фемтосекундной спектроскопии* (фемто –  $10^{-15}$ ), в которой для идентификации частиц применяли лазеры с импульсами продолжительностью до  $10^{-14}$  с, т.е. меньше времени одного колебания. В 1999 г. за создание фемтосекундной спектроскопии работы А. Зивейла отмечены Нобелевской премией. Таким образом, появилась экспериментальная возможность глубже понять структуру активированного комплекса.

**Расчет скорости реакции по теории абсолютных скоростей.** Истинная скорость реакции определяется средней скоростью перехода активированных комплексов через вершину барьера. Как показывает статистическая механика, вероятность  $P(r)_1$  того, что молекула имеет скорость, лежащую между  $r$  и  $r + dr$  для одной степени свободы, например для движения в заданном направлении,

$$P(r)_1 = \text{const } e^{-mv^2/\kappa T} dr, \quad (4.2)$$

где  $m$  – масса частицы (комплекса). Если предположить для активированного комплекса термически равновесное распределение скоростей, то средняя скорость движения комплекса в одном направлении, а именно в направлении прямой реакции, определяется следующим образом:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} \exp(-mv^2/\kappa T) v dv}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-mv^2/\kappa T) dv}. \quad (4.3)$$

Здесь пределы интегрирования в знаменателе взяты от  $-\infty$  до  $\infty$ , что учитывает фактическое движение комплексов в обоих направлениях, в то время как в числителе интегрирование производится от нуля до бесконечности, так как требуется определить скорость только в направлении разложения комплекса. Вычисление средней скорости прохождения через барьер в одном направлении вдоль координаты реакции (4.3) дает

$$\bar{v} = (\kappa T / 2\pi m^{\ddagger})^{1/2}, \quad (4.4)$$

где  $\kappa$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $m^{\ddagger}$  – эффективная масса комплекса для данного направления.

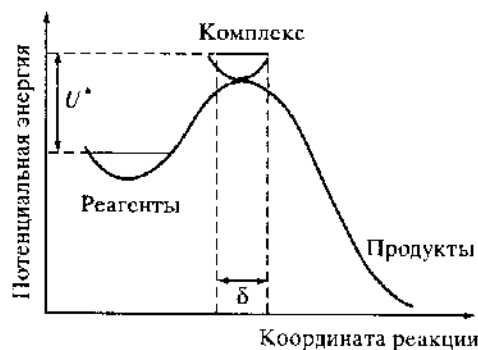


Рис. 4.3. Профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции

Вертикальные штриховые линии ограничивают область активированного комплекса на координате реакции размером  $\delta$ , горизонтальные сплошные линии — нулевые колебательные энергии реагентов и комплекса

Среднее время прохождения активированного комплекса  $\tau$ , являющееся средней продолжительностью его жизни, равняется длине вершины барьера  $\delta$  (рис. 4.3), деленной на среднюю скорость  $\bar{v}$  из уравнения (4.4). Тогда

$$\tau = \delta/\bar{v} = \delta(2\pi m^*/kT)^{1/2}. \quad (4.5)$$

Доля активированных комплексов, переходящих через вершину барьера в единицу времени, равна  $1/\tau$ . Следовательно, если  $c^\ddagger$  представляет собой число активированных комплексов в единице объема, находящихся в пределах отрезка  $\delta$ , то величина  $c^\ddagger/\tau$  равна числу комплексов, переходящих через вершину барьера за единицу времени в единице объема. Индекс « $\ddagger$ » принято относить к активированному комплексу. Если каждый комплекс, переходящий через барьер, распадается, то величина  $c^\ddagger/\tau$  равняется скорости реакции  $r$ , т. е.

$$r = \frac{c^\ddagger}{\tau} = c^\ddagger \left( \frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} = kc_A c_B \dots, \quad (4.6)$$

где  $c_A, c_B, \dots$  — концентрации молекул реагентов. Следовательно, константа скорости реакции

$$k = \frac{c^\ddagger}{c_A c_B \dots} \left( \frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}. \quad (4.7)$$

Согласно сделанному предположению, активированный комплекс находится в равновесии с исходными веществами. Для такой системы можно написать константу равновесия в виде:

$$K^\ddagger = \frac{c^\ddagger}{c_A c_B \dots}. \quad (4.8)$$

Кроме того, согласно статистической термодинамике, константу равновесия реакции  $A + B + \dots$  можно выразить через статистические суммы состояний (или функции распределения)

$$K^\ddagger = \frac{F^\ddagger}{F_A F_B \dots}, \quad (4.9)$$

где  $F$  — полные статистические суммы состояний на единицу объема.

Статистическая сумма является термодинамической величиной, представляющей собой вероятность того, что молекула находится в данном поступательном, вращательном, колебательном, электронном состоянии. Полная статистическая сумма на единицу объема

$$F = F_{\text{пост}} F_{\text{вращ}} F_{\text{колеб}} F_{\text{электр}}. \quad (4.10)$$

При обычных для каталитических реакций температурах колебательные статистические суммы не сильно отличаются от единицы и для расчета  $F$  нужно учитывать  $F_{\text{пост}}$  и  $F_{\text{вращ}}$ . С помощью статистической суммы можно рассчитывать все термодинамические величины: константы равновесия, свободные энергии, энтропии и др. При расчете статистической суммы можно вынести из  $F_{\text{колеб}}$  уравнения (4.10) множитель, содержащий разность энергий нулевых колебаний (уровней при абсолютном нуле температур, см. рис. 4.3), и представить константу равновесия в виде:

$$K^\ddagger = \frac{F_1^\ddagger}{F_A F_B \dots} e^{-E_0^\ddagger/RT}, \quad (4.11)$$

где  $E_0^\ddagger$  — разность между энергиями нулевых уровней, приходящаяся на 1 моль активированного комплекса и исходных веществ. Это величина энергии при абсолютном нуле, которую должны получить реагенты, чтобы перейти в активированное состояние и прореагировать; иначе говоря, это энергия активации реакции при абсолютном нуле температур.

Из уравнений (4.7), (4.8) и (4.11) следует, что

$$k = \frac{F_1^\ddagger}{F_A F_B \dots} \left( \frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} e^{-E_0^\ddagger/RT}. \quad (4.12)$$

Вместо величины  $F_1^\ddagger$ , представляющей полную статистическую сумму активированного комплекса, удобно пользоваться новой суммой —  $F^\ddagger$ , в

которую не входит множитель  $F_{\text{пост(1)}}^\ddagger$ , соответствующий степени свободы поступательного движения по координате реакции, такой, что  $F_1^\ddagger = F^\ddagger F_{\text{пост(1)}}^\ddagger$ . Сумма состояний поступательного движения, согласно статистической термодинамике,

$$F_{\text{пост(1)}}^\ddagger = \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \delta, \quad (4.13)$$

Отсюда получаем следующее выражение для константы скорости:

$$k = \frac{\kappa T}{h} \frac{F^\ddagger}{F_A F_B \dots} e^{-E_0/RT}, \quad (4.14)$$

В уравнении (4.14) величина  $\kappa T/h$  является одинаковой для всех веществ и для всех реакций. Поэтому множитель  $\kappa T/h$ , имеющий размерность частоты, представляет для каждой температуры универсальную постоянную – частоту, с которой активированный комплекс переходит через вершину барьера. При 25 °С эта частота равна  $6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ .

В окончательную расчетную формулу вводят еще трансмиссионный коэффициент  $\chi$ :

$$k = \chi \frac{\kappa T}{h} \frac{F^\ddagger}{F_A F_B \dots} e^{-E_0/RT}, \quad (4.15)$$

Трансмиссионный коэффициент  $\chi$  учитывает возможность того, что не каждый активированный комплекс, достигший вершины барьера и движущийся по координате реакции, действительно, будет распадаться и давать продукты реакции. Он близок к единице для адиабатических процессов, т.е. таких процессов, в которых перестройка электронной оболочки при изменении координат ядер успевают осуществиться. Если электронные реорганизации не успевают произойти, такие процессы называют неадиабатическими и для них  $\chi < 1$ , причем могут быть значения  $\chi$ , равные  $10^{-5}$ – $10^{-8}$ . Неадиабатические процессы происходят главным образом при изменении ориентации спинов электронов, если последнее необходимо для осуществления процесса.

Уравнения (4.9) и (4.15) позволяют выразить константу скорости через величину  $K^\ddagger$ , формально описывающую равновесие образования активированного комплекса,

$$k = \chi(\kappa T/h) K^\ddagger = \chi(\kappa T/h) e^{-\Delta G_0^\ddagger/RT}, \quad (4.16)$$

где  $\Delta G_0^\ddagger$  – стандартное значение изменения свободной энергии Гиббса при

образовании активированного комплекса. Учитывая зависимость  $\Delta G$  от изменения энтропии  $\Delta S$  и энтальпии  $\Delta H$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.17)$$

получаем

$$k = \chi(\kappa T/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT). \quad (4.18)$$

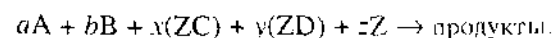
Величина  $\Delta H^\ddagger$  равнозначна энергии активации. Энтропия активации  $\Delta S^\ddagger$  может быть положительной или отрицательной. Как видно из уравнения (4.18), чем больше энтропия активации, тем выше скорость реакции. Поэтому выгодна наименьшая упорядоченность активированного комплекса.

Уравнение (4.15) является основой для расчета предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса (3.10). Трудности при расчете связаны главным образом с выбором наиболее вероятной конфигурации активированного комплекса. Чаще всего принимают его конфигурацию близкой по строению к исходным реагентам или конечным продуктам. Некоторым общим указанием по выбору конфигураций активированных комплексов является сформулированный Ф. Райсом и Э. Теллером принцип наименьшего действия. Согласно этому принципу, в реагирующей системе образование конечных продуктов должно протекать с наименьшими возможными перемещениями атомов и электронов. Таким образом, в активированном комплексе число переместившихся атомов, разорванных и образовавшихся связей должно быть наименьшим, как и изменения валентных углов.

**Теория абсолютных скоростей для реакций на поверхности.** Метод активированного комплекса в области адсорбции и катализа был впервые применен М.И. Темкиным в 1938 г. Активированный комплекс принимается адсорбированным на поверхности с одной существенной особенностью. Она заключается в том, что необходимо учитывать возможность занятия нескольких центров поверхности одним активированным комплексом. Кроме того, в отличие от гомогенных реакций, активированные комплексы на поверхности, как правило, не обладают поступательным и вращательным движением.

Концентрация активированных комплексов на поверхности должна зависеть от числа центров, занятых активированным комплексом, от числа способов осуществления конфигурации активированного комплекса, от его структуры, структуры поверхности, параметра решетки твердого тела, размеров молекулы, общего числа центров на поверхности.

Рассмотрим общий случай для элементарной реакции на поверхности



Здесь А и В – вещества, реагирующие из газовой фазы; С и D – вещества,

вступающие в реакцию из адсорбированного состояния; Z – свободные центры;  $a, b, x, y$  и  $z$  – стехиометрические коэффициенты;  $z$  – число свободных центров, необходимых для участия в реакции. В действительности, в элементарной реакции участвует не более трех частиц, считая и свободные центры. Следовательно,  $a + b + x + y + z \leq 3$  и некоторые из членов левой части равны нулю. Если газовая фаза и адсорбированный слой – идеальные, скорость реакции  $r$  в общем виде дается уравнением

$$r = k_c c_A^a c_B^b [ZC]^x [ZD]^y [Z]^z, \quad (4.19)$$

где  $k_c$  – константа скорости,  $c_A$  и  $c_B$  – концентрации веществ А и В в газовой фазе, выраженные в молекулах на единицу объема. Скорость реакции  $r$  здесь определяется как число актов реакции в единице объема.

Согласно формуле (4.14) и теории абсолютных скоростей реакций, константа скорости реакции на поверхности

$$k_c = \chi(\kappa T/h) N (gF^\ddagger/F_A^a F_B^b F_{ZC}^x F_{ZD}^y) e^{-E_0/\kappa T}, \quad (4.20)$$

где  $N$  – число центров на единице поверхности;  $g$  – число возможных расположений активированного комплекса на поверхности; если фиксирован один конец активированного комплекса  $g = 1$ ; если активированный комплекс занимает два центра,  $g = 2, 4$  или  $6$  в зависимости от симметрии решетки поверхности;  $F^\ddagger$  – статистическая сумма активированного комплекса без вклада координаты реакции;  $F_A, F_B, F_{ZC}$  и  $F_{ZD}$  – статистические суммы веществ А, В, ZС и ZD, рассчитанные из энергий микросостояний, отсчитанных от нулевой энергии данной частицы в газовой или адсорбированной фазе;  $E_0$  – энергетический барьер реакции (энергия активации при  $T = 0$ ).

Из формулы (4.19), содержащей концентрации, нетрудно получить соответствующую формулу для парциального давления ( $p$ ) компонентов реакции, используя уравнения

$$c_A = p_A/\kappa T \text{ и } c_B = p_B/\kappa T. \quad (4.21)$$

Тогда константа  $k_c$  заменяется на другую константу –  $k_p$ , согласно выражению

$$k_p = k_c (\kappa T)^{a+b}. \quad (4.22)$$

Пользуясь уравнением (4.20), можно найти размерность и порядок величины  $k_p$  простейших гетерогенных реакций, которые могут быть элементарными. Эти размерности, отнесенные к одному центру поверхности, приведены в табл. 4.1. Адсорбционный коэффициент выражается соответственно в  $\text{см}^3/\text{молек}$ .

Таблица 4.1. Размерность и интервалы изменения предэкспоненциальных множителей для простейших гетерогенных реакций

Гетерогенная реакция	Размерность константы скорости	Порядок величины $k_p$
1. Одноцентровая адсорбция атомов	$\text{см}^3/(\text{ат}\cdot\text{с})$	$10^{-11}-10^{-12}$
2. Одноцентровая адсорбция молекул	$\text{см}^3/(\text{молек}\cdot\text{с})$	$10^{-11}-10^{-15}$
3. Диссоциативная двухцентровая адсорбция линейных молекул	$\text{см}^3/(\text{молек}\cdot\text{с})$	$10^{-28}-10^{-30}$
4. Диссоциативная двухцентровая адсорбция нелинейных молекул	$\text{см}^3/(\text{молек}^2\cdot\text{с})$	$10^{-30}-10^{-32}$
5. Мономолекулярная адсорбция	$\text{с}^{-1}$	$10^{13}$
6. Рекомбинационная десорбция	$\text{см}^2/(\text{молек}\cdot\text{с})$	$10^{-7}-10^{-8}$
7. Поверхностная миграция атомов	$\text{с}^{-1}$	$10^{13}$
8. Поверхностная миграция молекул	$\text{с}^{-1}$	$10^{10}-10^{13}$
9. Мономолекулярная реакция в адсорбированном слое	$\text{с}^{-1}$	$10^{10}-10^{13}$
10. Бимолекулярная реакция по ударному механизму (механизм Или-Ридила)	$\text{см}^3/(\text{молек}\cdot\text{с})$	$10^{-10}-10^{-19}$
11. Бимолекулярная реакция в адсорбированном слое (механизм Ленгмюра-Хиншелевуда)	$\text{см}^2/(\text{молек}\cdot\text{с})$	$10^{-7}-10^{-8}$
12. Рекомбинация радикалов с участием «стенки» как третьей частицы	$\text{см}^2/(\text{молек}\cdot\text{с})$	$10^{-33}-10^{-47}$

Сопоставляя экспериментальные значения  $k_p$  с расчетными из табл. 4.1, можно определить, по какому механизму протекает реакция.

Рассмотрим некоторые из этих процессов. К мономолекулярным относятся процессы разложения или перегруппировки, а также десорбцию и поверхностную миграцию хемосорбированных молекул. Для этих процессов уравнение (4.20) преобразуется к виду:

$$k_p = \frac{\kappa T}{h} \frac{F^\ddagger}{F_A}. \quad (4.23)$$

Если ни адсорбированная молекула, ни активированный комплекс не имеют вращательных степеней свободы, то их статистические суммы близки к единице и в области температур, близких к температурам катализа,  $k_p \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , как и в гомогенных мономолекулярных реакциях. Наличие

вращения может снизить эту величину на 1–3 порядка, что не относится к процессам десорбции, для которых активированный комплекс практически идентичен адсорбированной молекуле.

Для ударного механизма (механизм Или–Ридила) выражение для  $k_0$  имеет вид:

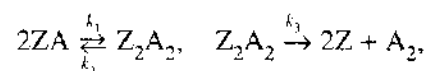
$$k_0 = \frac{\kappa T}{h} \frac{F^\ddagger}{F F_A} \quad (4.24)$$

Если реагенты не обладают вращательными степенями свободы, то  $F^\ddagger \approx F_A \approx 1$ , а в сумме состояний  $F$  молекулы, реагирующей из газовой фазы, следует учитывать только поступательные степени свободы ( $F = 10^{24} \div 10^{25}$ ); величина  $k_0$  составит тогда  $10^{-11} \div 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/молек·с. Учет вращательного движения расширяет интервал возможных значений предэкспоненциального множителя до  $10^{-10} \div 10^{-19}$  см<sup>3</sup>/молек·с.

В случае адсорбции, которую также можно рассматривать как бимолекулярную реакцию, этот интервал несколько меньше, поскольку вращение адсорбционного центра невозможно. Величина  $k_0$  тогда будет равна  $10^{-15} \div 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/молек·с.

Адсорбционный механизм катализа, или механизм Ленгмюра–Хиншеллвуда, не представляет элементарную реакцию, а состоит, по крайней мере, из двух стадий: поверхностной миграции и собственно взаимодействия. Рассмотрим для простоты рекомбинацию атомов.

При малых заполнениях можно написать следующую схему:



где  $Z$  – активные центры поверхности,  $A$  – рекомбинирующие атомы.

Здесь первая стадия представляет собой поверхностную миграцию адсорбированных атомов на соседние центры поверхности. Расположение этих центров таково, что частицы, адсорбированные на них, реакционно-способны. Предполагая концентрацию адсорбированных пар  $Z_2A_2$  стационарной, получаем уравнение для скорости процесса

$$r = \frac{k_1 k_3 [ZA]^2}{k_2 + k_3} \quad (4.25)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае константа скорости процесса является комбинацией констант элементарных стадий.

Константа  $k_1$  имеет смысл фактора «соударений» адсорбированных частиц. По аналогии с газовой кинетикой эту константу можно записать в виде

$$k_1 = \sigma v / 2, \quad (4.26)$$

где  $\sigma$  – эффективный диаметр столкновения,  $v$  – относительная скорость адсорбированных частиц. Скорость  $v$  можно выразить через время нахождения частицы на одном центре  $\tau$  и среднее расстояние «перескока»  $l$ :  $v = l/\tau$ . Принимая  $l \approx 1 \div 3 \cdot 10^{-8}$  см, а время миграции

$$\tau = \tau_0 \exp(E_m/RT), \quad (4.27)$$

где  $E_m$  – энергия активации миграции адсорбированных атомов, причем  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  с, для константы скорости  $k_1$  получаем величину

$$k_1 = 10^{-2} \div 10^{-3} \exp(-E_m/RT) \text{ см}^2/\text{молек} \cdot \text{с} \quad (4.28)$$

Иногда величина  $l$  может достигать нескольких межатомных расстояний: тогда величина  $k_1$  будет равна  $10^{-1} \div 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/молек·с.

Константа  $k_2$  относится к процессу распада адсорбированных пар и поэтому совпадает с соответствующей мономолекулярной константой, предэкспонент которой имеет порядок величины  $10^{-13}$  с.

Для величины предэкспонента третьей реакции  $k_0^{(3)}$ , используя уравнение (4.20), получаем

$$k_0^{(3)} = \frac{\kappa T}{h} \frac{F^\ddagger}{F_A^2} \quad (4.29)$$

В случае реакций атомов все статистические суммы близки к единице и  $k_0^{(3)} \approx 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Для реакций молекул, обладающих вращательными степенями свободы, величина  $k_0^{(3)}$  уменьшается на 1–5 порядков.

Таким образом, в общем случае для процессов, идущих по механизму Ленгмюра–Хиншеллвуда, величина предэкспоненциального множителя может находиться в пределах  $10^{-1} \div 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/молек·с.

Результаты проведенных вычислений существенно не изменятся, если рассмотреть взаимодействие разных частиц.

**Число активных центров.** Число активных центров поверхности можно оценить, разделив экспериментальное значение  $k_0$  на рассчитанное по формуле (4.20) по теории абсолютных скоростей. Общий результат таких расчетов для разных каталитических реакций сводится к тому, что число активных центров получается значительно меньшим, чем число атомов по-

поверхности ( $10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). При этом на металлах число активных центров сравнительно велико и приближается к числу поверхностных атомов металла. Например, для гидрирования бензола на Pt, Pd, Ni это число составляет  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , для разложения  $\text{NH}_3$  на Pt —  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . В то же время для реакции на оксидах-диэлектриках при таком способе расчета получаются очень малые значения концентрации активных центров: для крекинга кумола на алюмосиликате —  $10^7\text{--}10^9 \text{ см}^{-2}$ , для дегидратации этанола на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Возможно также, что экспериментальные значения  $k_p$  занижены не только из-за малого числа активных центров, но и вследствие низких значений трансмиссионного коэффициента  $\chi$ .

**Границы применения теории абсолютных скоростей.** Ранее нами отмечено, что теория абсолютных скоростей применима к адиабатическим процессам и что степень отклонения от неадиабатичности учитывается трансмиссионным коэффициентом  $\chi$ . Последний включает в себя также конечное значение вероятности туннельного перехода, т.е. перехода в область продуктов в случае системы, имеющей энергию ниже нулевой энергии активированного комплекса. Количественный учет неадиабатичности и туннельного эффекта в настоящее время возможен лишь для простейших моделей газовых реакций.

В теории абсолютных скоростей не рассматривается процесс образования активированных комплексов. Вместо этого принимается, что их концентрация соответствует равновесному распределению Максвелла–Больцмана. Не рассматривается в этой теории и дальнейшая судьба реагирующей системы атомов после пересечения потенциального барьера. Считается, что такой переход автоматически приводит к образованию продуктов элементарной реакции. Оба эти допущения имеют свои границы применимости и за их пределами изменяется не только выражение для константы скорости, но и общий вид кинетического уравнения.

Координата реакции лишь в некоторых случаях является плавной линией, как на рис. 4.3. Обычно она — кривая в многомерном пространстве внутренних переменных, отражающая сложную комбинацию элементарных движений (поступательных, вращательных, колебательных, электронных), которая неодинакова на различных участках. Из-за криволинейности координату реакции нельзя рассматривать как независимую степень свободы. Во-первых, может нарушиться первоначально термически равновесное распределение энергии по поступательным степеням свободы, а, во-вторых, система может вернуться в область реагентов даже после того, как она уже прошла через конфигурацию активированного комплекса в направлении продуктов реакции.

## 4.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ЭЛЕМЕНТАРНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ АКТЕ

Скорость элементарных процессов на поверхности определяется низкоэнергетическими электронными, колебательными, вращательными, поступательными переходами адсорбированных атомов и молекул. При этом образуются возбужденные состояния, которые могут девозбуждаться (релаксировать) и превращаться в невозбужденные. В этих процессах основную роль играют потоки энергии. Обмен энергией может осуществляться между данными атомами или молекулами и внешним источником энергии, между соседними частицами, между частицами и твердым телом — адсорбентом или катализатором. Вопросы обмена энергией при адсорбции и катализе очень сложны. В последнее время появился ряд экспериментальных методов их исследования.

**Техника высокого вакуума.** Удобно изучать обмен энергии молекул с поверхностью, как и другие элементарные процессы на атомарно-чистой поверхности, используя технику высокого и сверхвысокого вакуума. Имеются две причины, почему нужно поддерживать высокий вакуум (от  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$  Па) в таких экспериментах. Во-первых, часто желательно начать эксперименты с идеально чистой поверхности, свободной от адсорбированных газов. Такая поверхность может быть получена в сверхвысоком вакууме ( $>10^7$  Па). Во-вторых, многие методы исследования поверхности основаны на взаимодействии электронов, ионов, атомов или молекул с поверхностью. В этих методах частица с достаточно длинным пробегом ( $>10$  см) должна быть способна ударить образец и далее, после десорбции, реакции или рассеяния образцом, должна достичь детектора без столкновений в газовой фазе. Это возможно в вакууме  $>10^{-1}\text{--}10^{-2}$  Па. Высокий вакуум получают с помощью различных откачных устройств (масляные диффузионные насосы, сублимационные насосы, турбомолекулярные насосы, криогенные насосы), которые обычно должны работать непрерывно во время высоковакуумных экспериментов.

**Молекулярные пучки.** Одним из наиболее распространенных методов исследования обмена энергией между молекулами и поверхностью, а также для выяснения механизма элементарных стадий хемосорбции и катализа является метод молекулярных пучков. Поток молекул реагента, выходящий из камеры высокого давления через малое отверстие, ударяется о мишень-катализатор (рис. 4.4,а). В пучке соударения молекул между собой или с поверхностью невозможны из-за низкого давления. Отпадают и диффузионные затруднения. Дисковый прерыватель  $\beta$  дает возможность

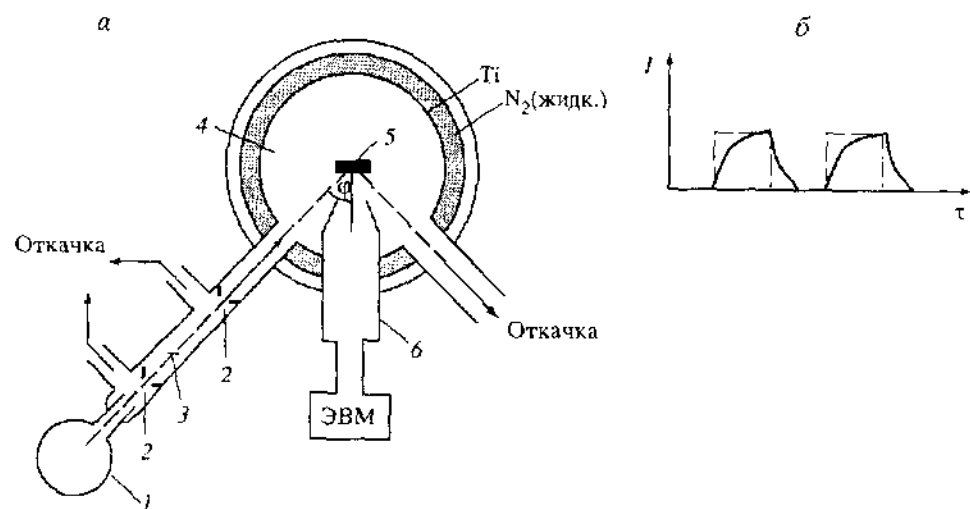


Рис. 4.4. Схема установки по взаимодействию молекулярных пучков с поверхностью (а) и сигнал модулированного молекулярного пучка (б)

а) 1 – камера высокого давления с газом, 2 – коллимирующее отверстие, 3 – дисковый прерыватель, 4 – вакуумная камера, 5 – мишень-катализатор, 6 – квадрупольный масс-спектрометр; б) I – интенсивность модулированного пучка, t – время

получать модулированные молекулярные пучки. Вид полученных импульсов показан на рис. 4.4,б.

Метод молекулярных пучков позволяет определить:

- 1) минимальное время жизни молекулы на поверхности, которое ведет к реакции;
- 2) вероятность реакции или адсорбции при одном столкновении с поверхностью;
- 3) зависимость вероятности адсорбции и реакции от энергии молекул в пучке и от температуры поверхности;
- 4) вероятность дезактивации (релаксации) возбужденных молекул;
- 5) распределение поступательной, вращательной, колебательной энергии в продуктах реакции;
- 6) угловое распределение десорбированных, прореагировавших или рассеянных молекул;
- 7) зависимость скорости реакции от покрытия поверхности дозированным количеством одного из реагентов;
- 8) при изучении катализа метод молекулярных пучков позволяет перейти в диапазон времен  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  с.

Энергия молекул в пучке определяется устройством источника. Широкое распространение получили ячейки Кнудсена, в которых газ поддерживают при температуре от  $-195$  до  $3000$  °С. Размер отверстия должен быть меньше длины свободного пробега молекул. В таком пучке молекулы движутся почти параллельно. В этом случае распределение скоростей молекул  $f(v)$  в пучке

$$f(v) = \frac{v^2 m^2}{(2kT)^2} \exp[-mv^2/2kT], \quad (4.30)$$

где  $m$  – масса молекулы. Закон распределения молекул по скоростям (4.30) для молекул, выходящих в виде параллельного пучка из кнудсеновского отверстия, отличается от закона распределения по скоростям в данном объеме. В первом случае средняя скорость молекул равна  $2kT$ , а во втором –  $3/2 kT$ .

Плотность потока молекул ( $\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ) на поверхность мишени

$$I = 8,9 \cdot 10^{19} p_i A_s / l^2 \cos^2 \varphi, \quad (4.31)$$

где  $p_i$  – давление в источнике (Па),  $A_s$  – площадь выходного отверстия пучка ( $\text{см}^2$ ),  $l$  – расстояние до поверхности (см),  $\varphi$  – угол между направлением пучка и нормалью к плоскости поверхности.

Из уравнений (4.30) и (4.31) следует, что в ячейках Кнудсена можно получить пучки с плотностью потока атомов  $(2-4) \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  и со скоростями от  $6 \cdot 10^4$  до  $4 \cdot 10^5$  см/с. Это соответствует энергиям от 0,008 до 0,32 эВ. Часто говорят о температуре пучка. Однако сравнивать энергии молекул в пучке (в кельвинах) с энергией молекул в газе имеет смысл только в случае максвелл-больцмановского распределения. Обычно для средней внутренней энергии молекул записывают  $\langle E_i \rangle / k = T_i$ , а для колебательной энергии  $\langle E_v \rangle / k = T_v$ . Для поступательной энергии в этом случае следует записать  $\langle E_t \rangle / 2k = T_t$ . В литературе встречается и неправильное определение:  $\langle E_t \rangle / k = T_t$ .

Значительно большие энергии молекулярного пучка, близкие к энергии химической связи и выше, можно получить при помощи сопел со сверхзвуковыми скоростями истечения газа. Сверхзвуковой пучок позволяет сузить распределение по скоростям в 100 раз по сравнению с максвелловским распределением в тепловых источниках. Несмотря на высокую плотность, молекулы в сверхзвуковом пучке летят параллельно, не сталкиваясь. Применение высоких давлений в источнике (больше 0,1 МПа) позволяет в этом случае достичь плотностей потока  $10^{16}$ – $10^{18} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  при энергиях 1–2 эВ. Разбавлением тяжелых газов легкими быстро движущимися газами, например He, можно довести кинетическую энергию до 10 эВ. Для получения

еще большей энергии применяют электроразряд, ударные трубы и другие специальные методы.

Сочетая нагрев молекул в источнике и сверхзвуковое истечение, можно получить пучки молекул с разным соотношением поступательной и колебательной энергий. Создавая небольшое давление нейтрального газа в пространстве между источником и мишенью, можно сохранить колебательное возбуждение в молекуле, погасив поступательное.

Механизм элементарного взаимодействия молекул с поверхностью, как и механизм многостадийной каталитической реакции, удобно изучать методом модулированных молекулярных пучков (см. рис. 4.4.б). Пучок молекул из источника проходит через отверстие и прерыватель, в качестве которого используют вращающийся зубчатый диск, а затем поступает на образец. Одним из преимуществ техники модуляции молекулярных пучков является повышение отношения сигнал/шум. Транспортное время для пучка составляет  $\sim 10^{-4}$  с. При частоте модуляции 1000 Гц это дает сдвиг фаз по отношению к импульсу входящего пучка  $35^\circ$ . Поскольку сдвиги можно измерить с точностью  $\pm 1^\circ$ , методика позволяет определить константы скорости до  $10^4$  с $^{-1}$ .

Очень важно определить скорость и в общем случае энергию молекул, десорбирующихся с поверхности или рассеянных поверхностью. Для определения скоростей можно использовать времяпролетный масс-спектрометр или вращающийся дисковый селектор скоростей. Чаще, однако, для изучения распределения молекул по энергиям измеряют угловое распределение отраженных, рассеянных или десорбированных молекул. Еще Дж.К. Максвелл в конце XIX в. указал на то, что в отсутствие химических превращений молекул, ударяющихся о поверхность, могут наблюдаться два крайних случая (рис. 4.5): 1) молекулы зеркально отражаются от по-

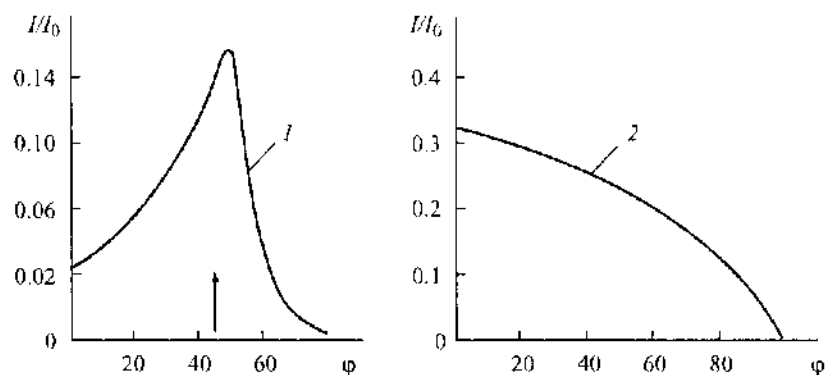


Рис. 4.5. Два предельных случая переакционного рассеяния молекулярных пучков

1 – зеркальное отражение, 2 – полная термическая аккомодация (закон  $\cos^2\phi$ ). Стрелкой указан максимальная интенсивность пучка при зеркальном отражении

верхности или 2) молекулы адсорбируются, приходят в термическое равновесие с поверхностью и испаряются. Впоследствии было показано, что при полной термической аккомодации (достижение теплового равновесия) интенсивность рассеянного (или десорбированного) пучка должна быть пропорциональна  $\cos^2\phi$ , где  $\phi$  – угол относительно нормали к поверхности мишени:

$$I = I_0 \cos^2\phi \quad (4.32)$$

– закон Кнудсена.

В реальных экспериментах закон (4.32), как и зеркальное отражение, встречается редко. В действительности наблюдаются промежуточные случаи неполной термической аккомодации, когда молекула при многофононном взаимодействии с твердым телом десорбируется, не разменив полностью свою энергию на фононы. Промежуточные варианты обычно описываются законом

$$I = I_0 \cos^n\phi. \quad (4.33)$$

Его следует считать эмпирическим, поскольку теоретическое обоснование закона (4.33) есть лишь для частных значений  $n$ . Обычно высокие значения  $n$  в уравнении (4.33) приписывают отклонениям десорбирующихся (рассеивающихся) молекул от максвелл-большмановского распределения. На шероховатой поверхности показатель  $n$  меньше, чем на гладкой.

**Лазерные методы.** Появление лазеров привело к созданию ряда методов исследования поверхности и детектирования десорбированных и прореагировавших частиц. Мы уже упоминали в разд. 3.9 о различных лазерных методах спектроскопии адсорбированных молекул. Здесь мы рассмотрим лазерные методы детектирования частиц в газовой фазе. Использование лазеров в качестве источников излучения резко повышает чувствительность и спектральное разрешение методов. Разработаны методы, позволяющие детектировать частицы на разных колебательных уровнях.

Наиболее высокой чувствительностью детектирования частиц в газовой фазе и универсальностью обладает метод многофотонной ионизации (МФИ, или REMPI – resonance enhanced multiphoton ionization). В этом методе образование иона осуществляется в результате поглощения атомом или молекулой в одном элементарном акте одновременно нескольких фотонов. Многофотонная ионизация происходит при энергии фотона  $h\nu < V_i$ , где  $V_i$  – потенциал ионизации частицы, но суммарная энергия поглощенных фотонов  $n h\nu > V_i$ . Большая интенсивность излучения, необходимая для метода МФИ, достигается с помощью лазеров. (См. схему метода на рис. 4.6.)



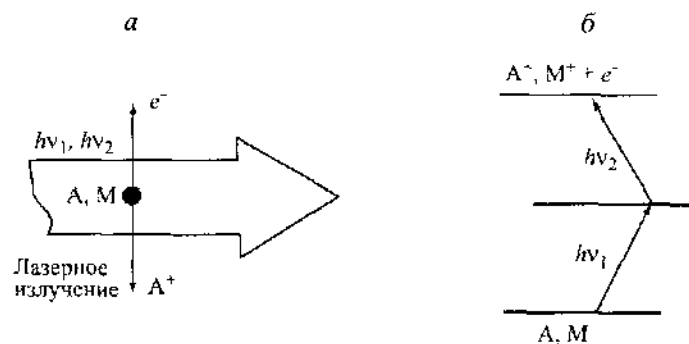


Рис. 4.6. Принципиальная схема многофотонной ионизации

*a* – общая схема метода, *б* – направление электронных переходов. А – атомы, М – молекулы

Стимулированные квантовые переходы под действием нескольких лазерных импульсов приводят к быстрому резонансному возбуждению атомов или молекул на высоколежащие состояния, из которых они ионизируются. Возникающий атомный или молекулярный ион регистрируется обычно с помощью масс-спектрометра.

При использовании МФИ нет ограничений на схемы уровней, характер и скорость распада исследуемых частиц. Поскольку зависимость многофотонной ионизации от длины волны лазерного излучения определяется заселенностью энергетических уровней исследуемой молекулы, на основе зависимости можно вычислить распределение молекул по внутренним степеням свободы. Применительно к катализу было детально изучено распределение энергии в молекулах  $H_2$ , десорбированных после рекомбинации атомов с поверхности монокристалла меди.

Другой метод детектирования возбужденных частиц – лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ). Метод основан на возбуждении лазером электронно-возбужденных состояний с последующим возбуждением флуоресценции из этих состояний, которая обычно наблюдается в направлении, перпендикулярном линии распространения лазерного излучения (рис. 4.7). Когда длина волны лазера настроена на поглощающий молекулярный переход  $E_1 \rightarrow E_k$ , число фотонов, поглощенных в секунду на длине пути  $\Delta x$ ,

$$N_{\text{погл}} = N_k \sigma_k n_{\Delta} \Delta x, \quad (4.34)$$

где  $N_k$  – концентрация молекул, способных поглотить энергию;  $\sigma_k$  – сечение поглощения;  $n_{\Delta}$  – число падающих фотонов в лазерном луче.

Число фотонов, излучаемых в секунду за счет флуоресценции с уровня  $E_k$ ,

$$N_{\text{фл}} = N_k A_k = n_{\text{погл}} \eta_k, \quad (4.35)$$

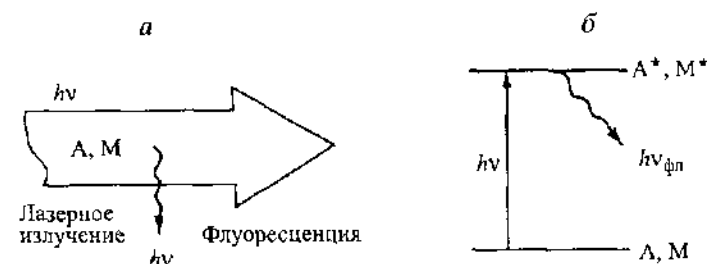


Рис. 4.7. Принципиальная схема лазерно-индуцированной флуоресценции

*a* – общая схема метода, *б* – направление квантовых переходов. А – атомы, М – молекулы

где  $A_k$  – полная вероятность спонтанного излучательного перехода,  $\eta_k = A_k / (A_k + R_k)$  – квантовая эффективность перехода,  $R_k$  – вероятность безызлучательного перехода.

При  $\eta_k = 1$  в стационарных условиях число фотонов, излучаемых за счет флуоресценции в секунду, равно числу фотонов, поглощенных в секунду. Чувствительность метода определяется возможностью собрать излучение на катод фотоумножителя.

Если длину волны лазера  $\lambda_n$  перестраивать в диапазоне спектра линии поглощения излучаемой частицы, то полная интенсивность флуоресценции

$$I_{\text{фл}}(\lambda_n) = n_n \sigma_{ik} N_k \quad (4.36)$$

регистрируется как функция  $\lambda_n$ . Полученный спектр имеет вид спектра поглощения и называется спектром возбуждения. Благодаря очень высокой чувствительности, спектроскопия возбуждения с успехом применяется для регистрации очень малых концентраций свободных радикалов и короткоживущих промежуточных продуктов химических реакций. Помимо измерения очень малых концентраций с помощью ЛИФ можно получить детальную информацию о распределении продуктов по состояниям  $N_j(v_j, J_j)$ . Действительно, если излучение лазера последовательно настраивается на два различных поглощающих перехода  $1 \rightarrow k$  и  $2 \rightarrow m$ , то отношение сигналов флуоресценции

$$n_1/n_2 = N_1/N_2 \cdot \sigma_{1k}/\sigma_{2m} \quad (4.37)$$

пропорционально отношению  $N_1/N_2$  плотностей заселенностей и отношению сечений поглощения. Таким образом, относительную заселенность  $N_1/N_2$  можно получить непосредственно из измеряемых сигналов при известных сечениях поглощения.

Метод применим для молекул, у которых достаточно высока эффективность флуоресценции, имеются точные данные по спектроскопии полос флуоресценции и для которых существуют соответствующие перестраиваемые лазеры. Это ограничивает круг объектов, для которых применим метод ЛИФ, однако он очень чувствителен – до  $10^6 \text{ см}^{-3}$  – и имеет высокое пространственное и временное разрешение. Теоретически используемый для исследования объем может составлять  $\lambda^3$ , а временное разрешение достигать  $10^{-12} \text{ с}$ .

Следует отметить, что в последнее время лазерные методики – ЛИФ и МФИ – благодаря очень высокой чувствительности и временному разрешению начали применять вместо хроматографических в массовых испытаниях (скрининг) катализаторов для детектирования продуктов реакции в газовой фазе (комбинаторика). Специалисты, использующие эти методы, считают, что их применение позволит в сотни раз ускорить первоначальный отбор катализаторов для дальнейшего исследования. Подобное утверждение вызывает сомнение, так как в подборе катализаторов основное время чаще всего занимают не испытания, а отработка метода приготовления и изменение структуры в условиях катализа (см. гл. 5).

Другие лазерные методы пока мало применялись для исследования гетерогенных или гетерогенно-гомогенных процессов.

Лазерная абсорбционная спектроскопия (ЛАС) используется для повышения чувствительности спектров в диапазоне от 4 до 20,5 мкм. Использование лазеров в качестве источников света повышает чувствительность и спектральное разрешение.

Метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР) основан на возможности выбрать энергию кванта лазера близкой к расстоянию между двумя вращательными уровнями тонкой структуры в случае свободных радикалов. Резонансные условия поглощения достигаются благодаря использованию внешнего магнитного поля.

Идея метода внутривибрационной лазерной спектроскопии (ВРЛС) заключается в том, что частицы, имеющие узкие линии в полосе генерации лазера, помещают внутри резонатора лазера с широким контуром генерации. Метод аналогичен обычной абсорбционной спектроскопии, но с гигантской длиной оптического пути, достигающей  $10^5 \text{ м}$ . Существенно, что эта длина реализована при очень малых геометрических размерах реакционного сосуда.

Существует еще метод когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии (КАРС) и другие лазерные методы, которые еще ждут своего применения для исследования квантовой кинетики процессов на границе газ – твердое тело. В табл. 4.2 сопоставлены характеристики разных лазерных методов.

Таблица 4.2. Сравнительная характеристика методов лазерной спектроскопии

Параметр	ЛАС	ВРЛС	ЛМР	ЛИФ	КАРС	МФИ
Временное разрешение, с	$10^{-11}$	$10^{-11}$	$10^{-12}-10^{-13}$	$10^{-8}-10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-8}-10^{-11}$
Пространственное разрешение, см	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-6} \text{ см}^{-3}$	$10^{-5}-10^{-6} \text{ см}^{-3}$	$10^{-6} \text{ см}^{-3}$
Чувствительность, $\text{см}^{-3}$	$10^{12}-10^{13}$	$10^8-10^{10}$	$10^8-10^{10}$	$10^6-10^{10}$	$10^{13}-10^{14}$	$10^6$
Спектральное разрешение, $\text{см}^{-1}$	0.03	$10^{-2}-10^{-4}$	$10^{-2}-10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-3}$
Спектральный диапазон, мкм	0.2–10	0.4–1.2 2.7–3.0	4.0–2000	0.2–1.0	ИК-область	0.2–1.0

При использовании лазерных методов детектирования в катализе применяют специальные приспособления, например, пропускают лазерный луч параллельно поверхности в непосредственной близости от нее, для того чтобы измерять свойства первично-десорбирующихся частиц.

### 4.3. ОБМЕН ЭНЕРГИЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГАЗА С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Любое взаимодействие молекулы с поверхностью включает несколько стадий, в которых происходит обмен разными видами энергии. При столкновении с поверхностью атом обменивается своей поступательной энергией ( $T$ ) с колебаниями поверхностных атомов ( $V_s$ ) и фононами (колебательные кванты решетки твердого тела). Это  $T-V_s$ -обмен. При столкновении с поверхностью молекула может размещать внутреннюю энергию, включая энергию вращения ( $R$ ) и колебания ( $V_i$ ). Соответственно мы имеем дело с  $R-V_s$ -обменом и с  $V-V_s$ -обменом.

**Динамика рассеяния молекулярных пучков и десорбированных молекул.** Простейшие эксперименты по  $T-V_s$ -обмену относятся к рассеянию многоэнергетических атомных пучков. Измерения кинетической энергии (температуры  $T_i$ ) рассеянных атомов показывают значение  $T_i$ , обычно значительно меньшее, чем температура поверхности  $T_s$  (поступательное охлаждение атомов):  $T_i \ll T_s$ . Общей закономерностью экспериментов по взаимодействию атомных (и молекулярных) пучков с поверхностью является то, что при высоких энергиях частиц (высокие  $T_i$ ), высоких температурах поверхности ( $T_s$ ) и низких энергиях взаимодействия (низкие теплоты адсорбции  $Q$ ) преобладает упругое взаимодействие (зеркальное отражение); при низких же  $T_i$  и  $T_s$  и больших  $Q$  преобладает неупругое взаимодействие

«захват–десорбция». Термин «захват» (trapping) обычно применяют к физической адсорбции, а термин «прилипание» (sticking) – к хемосорбции. Упругое рассеяние происходит при энергиях  $D/kT_s < 0.25$ , где  $D$  – глубина адсорбционной потенциальной ямы, неупругое рассеяние – при  $0.25 < D/kT_s < 2.5$  и захват–десорбция – при  $D/kT_s > 2.5$ .

При рассеянии атомных пучков имеет место взаимодействие с одним или несколькими фононами поверхности. Другой механизм – неупругое взаимодействие атомных или молекулярных пучков с поверхностью металлов или полупроводников, когда происходит возбуждение электронно-дырочных пар в твердом теле.

Уже для взаимодействия простейших молекул  $H_2$ , HD и  $D_2$ , наряду с  $T-V_s$ -обменом, появляется возможность  $R-V_s$ - и  $V-V_s$ -обмена. Главным результатом измерения углового распределения молекул  $D_2$ , HD и  $H_2$ , десорбированных или рассеянных с поверхности металлов, является более или менее сильная направленность десорбированного потока по нормали в соответствии с законом (4.33), т.е. десорбированные молекулы уносят избыточную потенциальную энергию. Причины такого уноса часто связывали с образованием предсорбционного состояния – прекурсора (см. разд. 4.4). Наиболее распространенной является модель Ван Виллигена, согласно которой молекула переходит в состояние хемосорбции через некоторое активированное состояние с энергией активации  $E_a$ . По принципу микрообратимости (детальное равновесие) то же справедливо и при десорбции: молекулы десорбируются, проходя активированное состояние. Отсюда было выведено уравнение Ван Виллигена

$$I = I_0 \frac{E + \cos^2\phi}{(E + 1)\cos\phi} \exp(-E \operatorname{tg}^2\phi), \quad (4.38)$$

где  $E = E_a/RT_s$ , из которого можно рассчитать энергию активации адсорбции. Имеются также работы по вычислению углового распределения десорбированных молекул на основании конкретных моделей поверхностей потенциальной энергии.

С ростом числа атомов в молекуле вероятность адсорбции возрастает. Возрастает и вероятность аккомодации, а угловое распределение рассеянного молекулярного пучка приближается к косинусу. Закону косинуса (4.32) соответствует и распределение энергии в пучках, рассеянных на поверхности, покрытой адсорбционным слоем (например, CO на Pt). В этом случае адсорбированные молекулы могут формировать низкочастотные поверхностные колебания, возбуждаемые при взаимодействии с падающими молекулами, что и обеспечивает эффективный энергообмен.

Изучалось и изменение вращательной энергии после десорбции или рассеяния ( $R-V_s$ -обмен). На примере рассеяния пучков  $H_2$ ,  $D_2$  и HD на Pt и Ni было показано, что  $R-V_s$ -обмен для молекул  $D_2$  и HD наблюдается, а для  $H_2$  не наблюдается. Это вызвано тем, что у молекул  $D_2$  и HD вращательные уровни молекул лежат значительно ниже, чем у  $H_2$  (~4 кДж/моль). Обмен для молекул  $D_2$  и HD возможен с однофононным взаимодействием, которое уширяет угловое распределение.

Наиболее характерным явлением, открытым при изучении рассеянных и десорбированных частиц, было обнаружение вращательного охлаждения молекул NO на Pt, Ag и Ni. Почти во всех случаях вращательная температура была меньше температуры поверхности:  $T_R < T_s$ . В ряде случаев  $T_R$  линейно связана с температурой поверхности и с поступательной температурой пучка

$$T_R = aT_t + bT_s, \quad (4.39)$$

где  $a < 1$  и  $b < 1$ . Для объяснения вращательного охлаждения рассматривали различные модели перехода энергии вращения в поступательную энергию. Например, принимали, что молекула перед десорбцией вращается на поверхности как двухмерный ротор или сильнозагорможенный ротор.

Относительно немного работ посвящено колебательному возбуждению рассеянных частиц. При изучении термодесорбции  $H_2$  с поверхности Ni(111) было показано, что при десорбции при 290 К (форма  $\beta_1$ - $H_2$ ) наблюдалось диффузное распределение десорбированных частиц по закону  $\cos\phi$ , а в пике десорбции при 370 К (форма  $\beta_2$ - $H_2$ ) – распределение по закону  $\cos^{4.5}\phi$ . Объясняется такое различие следующим образом. С ростом степе-

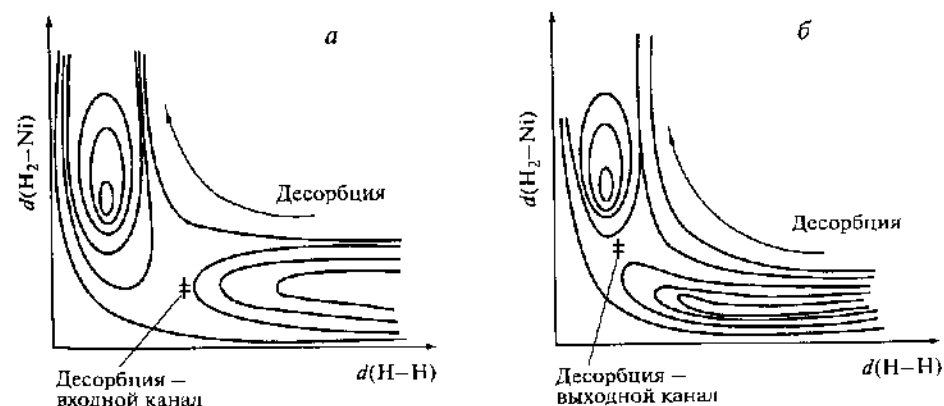


Рис. 4.8. Потенциальная поверхность десорбции  $H_2$  с Ni(111) из состояний  $\beta_1$  (а) и  $\beta_2$  (б)

ни заполнения  $\theta$  теплота адсорбции возрастает, а энергия активации уменьшается. Состояниям  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ - $H_2$  соответствует различный вид поверхностей потенциальной поверхности (рис. 4.8). При степени заполнения  $\theta < 0.5$  (форма  $\beta_2$ - $H_2$ ) процесс десорбции лимитируется прохождением через выходной потенциальный барьер (конец десорбции – рис. 4.8.б), а при  $\theta > 0.5$  (форма  $\beta_1$ - $H_2$ ) – прохождением через входной потенциальный барьер (начало десорбции – рис. 4.8.а). Соответственно для формы  $\beta_2$  при десорбции наблюдается поступательное возбуждение, а для формы  $\beta_1$  – внутреннее (колебательное и вращательное) возбуждение.

**Влияние энергии молекул на их взаимодействие с поверхностью.** Для рассмотрения механизма взаимодействия молекул с поверхностью важно оценить вклад энергии разных видов в это взаимодействие: поступательной ( $T-V_x$ -обмен), вращательной ( $R-V_x$ -обмен) и колебательной ( $V-V_x$ -обмен).

При изучении зависимости начального коэффициента прилипания  $s_0$  от поступательной энергии  $E_t$  ( $T-V_x$ -обмен) наблюдали разные зависимости. Наиболее распространенная из них – пропорциональность нормальной компоненте поступательной энергии  $E_t$

$$s_0 = kE_t = kE_t \cos^2 \varphi, \quad (4.40)$$

где  $\varphi$  – угол падения. На рис. 4.9 приведены разные зависимости  $s_0$  от кинетической энергии  $E_t$  на грани W(110) при 800 К для четырех разных газов. Закономерность, соответствующая формуле (4.40) и относящаяся к прямой неактивированной адсорбции, соблюдается для адсорбции (прилипания)  $CH_4$ . При адсорбции  $CD_4$  наблюдался прямолинейный рост, начинающийся при  $E_t = 33$  кДж/моль. Для системы  $N_2$ -W(110) происходил резкий рост при

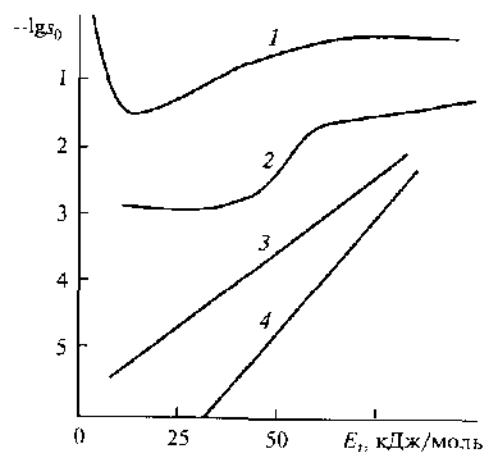


Рис. 4.9. Зависимость логарифма начального коэффициента прилипания ( $s_0$ ) на W(110) при 800 К от поступательной энергии  $E_t$  для разных газов

1 –  $O_2$ , 2 –  $N_2$ , 3 –  $CH_4$ , 4 –  $CD_4$

$E_t = 50$  кДж/моль, что согласуется с моделью активационного барьера, но непрерывность подъема указывает, что одного барьера недостаточно. Наконец, для  $O_2$  наблюдалось сначала падение, а затем неизменность  $s_0$ . Это обычно объясняют моделью долгоживущего подвижного прекурсора, предшествующего хемосорбции (см. разд. 4.4).

Рассматривая зависимости  $s_0$  от  $T_t$  и  $T_r$ , отметим, что для прямой неактивированной хемосорбции характерны зависимости  $ds_0/dT_t = 0$  и  $ds_0/dT_r = 0$ , для активированной хемосорбции  $ds_0/dT_t > 0$  и  $ds_0/dT_r = 0$ . Для хемосорбции, протекающей через прекурсор, величина  $ds_0/dT_t$  будет определяться механизмом диссипации кинетической энергии адсорбирующейся частицы по трем основным механизмам: возбуждение фононов в твердом теле, переход кинетической энергии во вращение молекул и образование электронно-дырочных пар в твердом теле. Все эти механизмы приводят к зависимости  $ds_0/dT_t < 0$  при низких температурах. Прохождение зависимости  $s_0$  от  $T_t$  через минимум (см. рис. 4.9, кривая 1) указывает на тот факт, что механизм хемосорбции с прекурсором при низких  $T_t$  меняется на прямую активированную хемосорбцию при высоких  $T_t$ .

Изучение влияния вращательной энергии падающей молекулы ( $R-V_x$ -обмен) показало, что в ряде случаев (например, при адсорбции NO на Pt) вращение молекулы перед адсорбцией способствует нужной ориентации молекулы для адсорбции.

Изучалось и взаимодействие пучков колебательно-возбужденных молекул с поверхностью. Показано, что для адсорбции CO на Ni(111) необходимо возбуждение молекулы CO не ниже чем на 4-й колебательный уровень (1.05 эВ). Большая дискуссия идет о механизме активации метана на металлах. Большой изотопный эффект  $CH_4/CD_4$  для значений  $s_0$  объясняется разными авторами: 1) колебательным возбуждением, необходимым для диссоциативной адсорбции метана, или 2) поступательным возбуждением с последующим туннелированием атома водорода при хемосорбции.

**Возбуждение каталитической реакции на поверхности.** Аналогичным способом – по взаимодействию молекулярных пучков разной энергии с поверхностью – изучали вероятность возбуждения каталитической реакции. В специально разработанном молекулярно-пучковом реакторе была изучена изомеризация циклопропана в пропилен на слюде. Для этого в пространство между источником сверхзвукового пучка и мишенью-катализатором добавляли молекулы инертного газа, которыми удалось «погасить» поступательно-возбужденные молекулы и независимо изучить влияние поступательной и колебательной энергии на процесс взаимодействия молекул с поверхностью. Оказалось, что поступательная энергия молекул  $C_3H_6$  в пучке мало влияет на вероятность реакции, а колебательная температура и температура поверхности влияют очень сильно. В большинстве экспери-

риментов по другим реакциям наблюдалась обратная картина: были получены четкие данные о влиянии поступательного возбуждения и менее убедительные данные о влиянии колебательного возбуждения на скорость реакции.

**Селективное лазерное возбуждение молекул на поверхности.** Лазерные методы применяли и для селективного воздействия лазерного луча определенной частоты на химическую связь. Физики – Н.Г. Басов, А.М. Прохоров, Р.В. Хохлов и другие – пытались с помощью селективного лазерного воздействия разделить в адсорбированном состоянии изотопно-замещенные молекулы. Таким методом были разделены молекулы  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$ , адсорбированные на слое уже конденсированной фазы (тв.  $\text{CO}_2$ ), молекулы  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  на поверхности нержавеющей стали. О лазерной термодесорбции см. в разд. 2.7.

Одной из основных задач катализа является достижение максимальной (желательно 100%-й) селективности реакции в нужном направлении. С появлением лазеров возникла экспериментальная основа для непосредственной проверки возможности селективного возбуждения одной из связей в молекуле лазером соответствующей частоты и осуществления таким образом воздействия на процессы адсорбции, десорбции и селективного катализа.

Основной экспериментальной трудностью в использовании лазеров для селективного возбуждения частиц на поверхности являются термические эффекты. При быстром нагреве вместо селективного возбуждения обычно происходят термодесорбция или термические реакции на поверхности (см. об этом в разд. 3.7). Чтобы освободиться от термических эффектов, используют импульсные лазеры или мишени – катализаторы с хорошим теплоотводом (металлы). Далее в импульсном варианте изучают зависимость выхода продуктов от интенсивности лазерного возбуждения. Более быстрый рост по сравнению с линейным часто указывает на вклад термического воздействия.

Однако само по себе различие в выходах продукта реакции при лазерном и термическом нагревании не является доказательством селективного эффекта, так как термическое поле лазера отличается от простого нагрева. Для доказательства селективного эффекта желательно следующее: 1) продемонстрировать специфичность по изотопам (частоты колебаний, например, O—H и O—D различны); 2) показать, что только один компонент реакционной смеси подвергается активации, а другие вещества реагируют так же, как в термических условиях; 3) показать специфическое действие на примере двух параллельных реакций, одна из которых может поглощать нужный квант и ускоряться; 4) вывести лазером систему из равно-

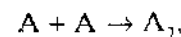
весия в направлении, противоположном термическому воздействию; 5) показать, что имеет место лазерный эффект при низком давлении, когда лазерный эффект превалирует над столкновениями; 6) проверить специфичность для разных участков полосы поглощения.

В ряде работ была предпринята попытка осуществить резонансную лазерную десорбцию или селективную каталитическую реакцию. Обнаружение селективного действия ИК-лазера позволяет подтвердить и гипотезу о механизме обычного катализа: какая именно связь активируется в каталитической реакции. Например, наблюдали десорбцию аммиака и пиридина под действием  $\text{CO}_2$ -лазера. Однако четкой зависимости селективности от длины волны излучения не было, а изотопно-замещенные и незамещенные молекулы десорбировались с одинаковой скоростью. Это говорит в пользу предположения о термическом действии лазера. То же относится к многочисленным сообщениям о селективном воздействии на каталитические реакции.

Более определенные положительные результаты были получены при воздействии лазеров в УФ-диапазоне на возбуждение электронных переходов в твердом теле, ведущем к последующим превращениям адсорбированной молекулы. Наблюдали, например, селективную десорбцию CO с ZnO под действием неодимового лазера с длиной волны излучения 360 нм, близкой к длине волны для энергии фундаментальной полосы поглощения ZnO (354 нм). Квантовый выход CO при такой длине волны был на порядок выше, чем вне этой области (532 и 1064 нм), что указывает на селективное действие лазера, но не на адсорбированную молекулу, а на твердый адсорбент.

**Распределение энергии в продуктах каталитической реакции.** Если до настоящего времени было не очень много достоверных данных о влиянии энергии исходных реагентов на протекание каталитической реакции, то по обратному процессу – распределению энергии в продуктах каталитической реакции – достоверных данных вполне достаточно. Проще всего изучать это распределение в продуктах экзотермических реакций, где выделяющаяся энергия может затрачиваться на возбуждение продуктов реакции.

Простейшей высокоэкзотермической реакцией каталитической реакцией является рекомбинация атомов с образованием двухатомной молекулы



где  $A_2 = \text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$  и др. Максимальная энергия, которая может уноситься при десорбции  $A_2$ , равна  $D/2$ , где  $D$  – энергия связи в двухатомной молекуле.

Деактивацию возбужденных молекул принято характеризовать тепловым коэффициентом аккомодации  $\epsilon$ , введенным Кнудсенем.

$$\epsilon = \frac{E_{\text{пад}} - E_{\text{отр}}}{E_{\text{пад}} - E_{\text{пов}}}, \quad (4.41)$$

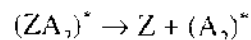
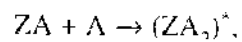
где в числителе стоит разность средних энергий падающих и отраженных частиц, а в знаменателе – разность средних энергий падающих частиц и этих же частиц при полной термализации (уравновешивание) с поверхностью. В общем случае термический коэффициент аккомодации включает в себя три парциальных коэффициента аккомодации, описывающих обмен поступательной, вращательной и колебательной энергиями. Для равновесного газа имеем

$$\epsilon = \frac{\epsilon_t(C_t + R/2) + \epsilon_r C_r + \epsilon_v C_v}{C_t + C_r + C_v + R/2}, \quad (4.42)$$

где  $\epsilon_t, \epsilon_r, \epsilon_v$  – парциальные коэффициенты аккомодации поступательной, вращательной и колебательной энергий соответственно;  $C_t, C_r, C_v$  – парциальные молярные теплоемкости.

Возвращаясь к рассмотренному примеру с рекомбинацией атомов, можно видеть, что предельное значение коэффициента аккомодации  $\epsilon = 0.5$ . На практике часто наблюдают неполную термическую аккомодацию, когда  $\epsilon < 0.5$ . Это происходит, если: 1) теплота адсорбции атомов не полностью воспринимается металлом, 2) центры Z быстро заполняются при диссоциативной адсорбции, 3) атомы A адсорбируются эндотермично по отношению к молекуле  $A_2$ , т. е. находятся в состоянии подвижного прекурсора.

Неполная аккомодация объясняется образованием возбужденных молекул



с последующей релаксацией (девозбуждением) возбужденных молекул  $(A_2)^*$ , которая может протекать как на поверхности, так и в газовой фазе.

В каком же виде образуются возбужденные молекулы  $(A_2)^*$ ? Исследование рекомбинации атомов H на металлах показало, что в большинстве случаев образуются колебательно-возбужденные молекулы  $(H_2)^*$ . Например, при рекомбинации H + H на Cu(110) в колебательно-возбужденной молекуле  $(H_2)^*$  заселенность первого колебательного уровня  $\rho_{v=1}/\rho_{v=0}$  примерно в 100 раз больше равновесного распределения по Больцману.

При рекомбинации атомов O на HgO наблюдалось образование электронно-возбужденного синглетного кислорода  $^1\Delta_g$ , а при рекомбинации O на Ni – синглетного кислорода  $\Sigma_g^+$ . При рекомбинации атомов азота, когда энергия связи в образующейся молекуле  $N_2$  особенно велика (941.6 кДж/моль), на ряде поверхностей образуются молекулы  $(N_2)^*$ , возбужденные одновременно колебательно и электронно.

Высокоэкзотермическими являются также реакции каталитического окисления. Поэтому и для них в последнее время широко изучают возможность уноса части энергии реакции ее продуктами.

Если на поверхности металла (например, Pt) адсорбировать CO, а затем изучить угловое распределение десорбированных молекул CO, наблюдается чисто равновесное распределение, соответствующее закону Кнудсена (4.32). Если же получать CO за счет взаимодействия C + O на поверхности (окислять поверхностный углерод), наблюдается резко направленное распределение типа (4.33), указывающее на поступательное возбуждение молекул. Очевидно, в этом случае путь потенциальной энергии не соответствует простой картине с максимумом и минимумом типа рис. 4.2. Реакция не протекает по пути адсорбция – реакция – десорбция. Молекула CO образуется (точнее, начинает образовываться) на вершине потенциального барьера и, не опускаясь на дно потенциальной ямы (в адсорбированное состояние), уходит в газовую фазу и там отдает газовой молекулам избыток энергии. Таким образом, образование конечных продуктов – невозбужденных молекул CO – заканчивается в газовой фазе уже после десорбции. Колебательное возбуждение молекул CO после реакции C + O на Pt было изучено методом фурье-ИК-спектроскопии. Оказалось, что молекулы CO

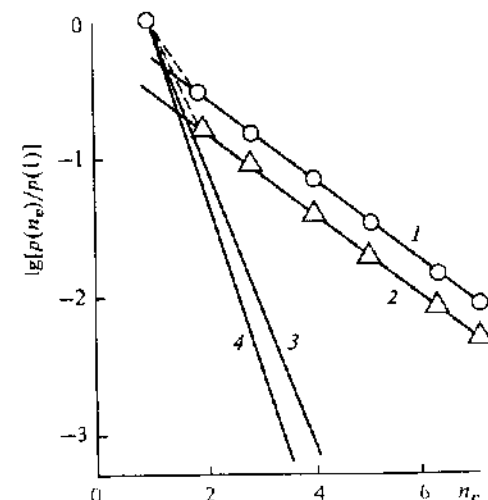


Рис. 4.10. Распределение молекул CO, наблюдавшееся при окислении углерода на Pt-фольге (1, 2), и расчетное равновесное распределение (3, 4)

По оси абсцисс – номер колебательного уровня, по оси ординат – логарифм отношения заселенностей  $n_v$ -го и 1-го уровней. Температура, K: 1, 3 – 1400; 2, 4 – 1000

возбуждены до 7-го колебательного уровня, что значительно превышает равновесное распределение (рис. 4.10).

Изучение окисления CO на металлах показало, что молекулы CO<sub>2</sub> после реакции возбуждены поступательно и колебательно. Угловое распределение молекул CO<sub>2</sub> при окислении CO на металлах соответствует  $\cos^n \theta$ , где  $n = 6+40$ , т.е. имеет резко направленный характер. Методом фурье-ИК-спектроскопии газовой фазы обнаружено также вращательное и колебательное возбуждение CO<sub>2</sub>. Для объяснения этих особенностей окисления CO в CO<sub>2</sub> предположили, что перед вылетом возбужденной молекулы CO<sub>2</sub> образуется активированный комплекс, в котором атомы молекулы CO<sub>2</sub> расположены под углом



а не линейно, O—C—O, как обычно.

При высоком давлении возбужденные молекулы обычно быстро дезактивируются в газовой фазе и в стационарном состоянии и, по-видимому, мало влияют на скорость каталитической реакции.

**Время жизни возбужденных молекул на поверхности.** Рассмотренные выше данные достоверно указывают на образование возбужденных молекул при адсорбции и в катализе и их участие в каталитических реакциях. Менее разработан вопрос о времени жизни возбужденных молекул на поверхности.

Теоретические расчеты времени жизни в колебательно-возбужденном состоянии на поверхности должны учитывать реальный потенциал взаимодействия адсорбированной молекулы на поверхности и механизм релаксации колебательной энергии. В некоторых расчетах приводятся значения  $\tau$  до  $10^{-5}$  с. При таких значениях естественно ожидать влияния  $\tau$  на скорость каталитической реакции, так как оно по порядку величины близко к периоду между соударениями молекул с одним центром поверхности ( $10^{-5}$  с при 1000 Па).

К сожалению, экспериментальных работ по измерению колебательно-возбужденных молекул на поверхности очень мало. Были попытки определения по ширине линий в спектрах ИК и HREELS адсорбированных молекул. В последнее время с развитием техники пикосекундной спектроскопии ( $10^{-12}$  с) появилась возможность прямых измерений. Например, колебательный переход в ОН-группе на SiO<sub>2</sub> возбуждали ИК-импульсом лазера. Детектирование осуществляли методом ЛИФ (см. разд. 4.2). При этом ~10% гидроксильных переводилось в возбужденное состояние  $v = 1$  (первый

колебательный уровень). Время жизни возбужденной изолированной ОН-группы ( $\nu \sim 3660 \text{ см}^{-1}$ )  $\tau = 204 \text{ пс}$  ( $\sim 2 \cdot 10^{-10}$  с). Для CO, адсорбированного на Rh/SiO<sub>2</sub>, были обнаружены  $\tau$  до  $2 \cdot 10^{-7}$  с. Для физически адсорбированного CO на NaCl(100) было найдено исключительно большое время жизни  $4 \cdot 10^{-3}$  с, что указывает на очень замедленный обмен энергией.

Времена жизни электронно-возбужденных молекул можно измерить с помощью еще более сложной техники фемтосекундной спектроскопии ( $10^{-15}$  с), которая только начинает применяться для исследования поверхностных процессов. Исследования времен жизни различных электронно-возбужденных молекул ароматических молекул, физически адсорбированных на металлах, дали очень низкие значения —  $\tau \sim 10^{-15}$  с, что исключает их возможное участие в катализе. Известны, однако, и значительно более долгоживущие электронно-возбужденные молекулы кислорода (O<sub>2</sub>)<sup>\*</sup> и (NO<sub>2</sub>)<sup>\*</sup>, время жизни которых в адсорбированном состоянии составляет микросекунды.

## 4.4. ПРЕКУРСОР И ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФфуЗИЯ

**Понятие «прекурсор» в адсорбции и катализе.** В предыдущем разделе нами неоднократно было указано на возможность протекания процесса хемосорбции через первоначальное образование некоего промежуточного слабосвязанного предсорбционного состояния, или *прекурсора*. Впервые представление о прекурсор в адсорбции предложил еще И. Ленгмюр, а о роли предсорбционного состояния в катализе — С.З. Рогинский.

Основными экспериментальными данными, доказывающими существование прекурсора, являются данные о зависимости коэффициента прилипания ( $s$ ) при адсорбции от степени заполнения ( $\theta$ ). Если бы адсорбция протекала по закону Ленгмюра с последовательным статистическим заполнением адсорбционных центров, наблюдалось бы линейное уменьшение  $s$  с ростом  $\theta$ . В действительности, как это видно на рис. 4.11, на значительном участке многих кривых  $s(\theta)$  наблюдается независимость  $s$  от  $\theta$ . В этих случаях образуется прекурсор — предсорбционное состояние адсорбированной молекулы, когда она может двигаться по всей поверхности, в том числе над хемосорбированными молекулами, пока не достигнет состояния прочной хемосорбции или каталитической реакции. Такой прекурсор, который может существовать над хемосорбированными молекулами, был назван *внешним (extrinsic) прекурсором*. Если прекурсор, являющийся предшествующим хемосорбции, существует лишь на свободных центрах адсорбента, его называют *внутренним (intrinsic) прекурсором*.

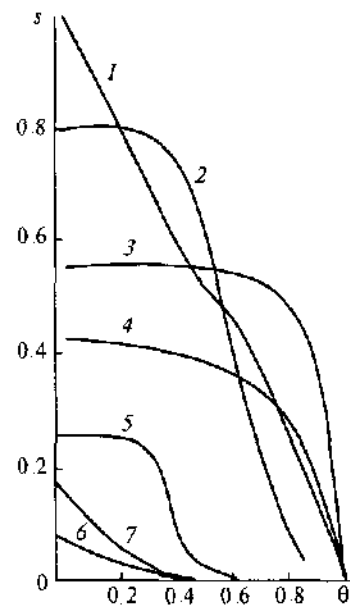


Рис. 4.11. Зависимость коэффициента прилипания ( $s$ ) от степени заполнения поверхности ( $\theta$ ) для разных газов на металлах

1 –  $O_2$  на W(100), 2 –  $O_2$  на W(211), 3 – CO на W(110), 4 –  $N_2$  на W(100), 5 –  $O_2$  на W(110), 6 –  $N_2$  на W(110), 7 –  $O_2$  на Pt(111)

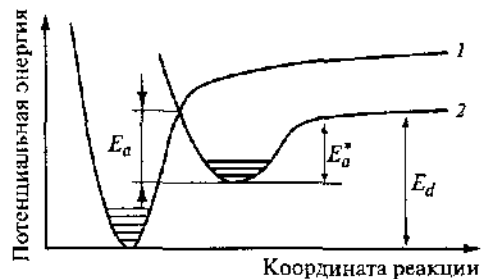


Рис. 4.12. Потенциальные кривые образования предсорбционного состояния (прекурсор) при хемосорбции

Состояние: 1 – хемосорбционное, 2 – предсорбционное

На рис. 4.12 приведена энергетическая схема адсорбции на металлах с прекурсором. Из состояния с прекурсором молекула может перейти в прочнохемосорбированное состояние с энергией активации  $E_a$ . Соотношение констант скоростей прочной хемосорбции ( $k_a$ ) и десорбции из предсорбционного состояния ( $k_d^*$ ) может быть охарактеризовано выражением

$$K = \frac{k_a}{k_d^*} = \frac{k_a^{(0)}}{k_d^{*(0)}} \exp(E_d^* - E_a)/RT, \quad (4.43)$$

где  $K$  растет с ростом температуры, т.е.  $E_d^* > E_a$ . Иначе говоря, энергетический барьер между предсорбционным и хемосорбционным состояниями (см. рис. 4.12) меньше, чем теплота адсорбции в предсорбционном состоянии. Это приводит к отсутствию активированной адсорбции простых газов на металлах.

Существует два объяснения природы прекурсора: а) прекурсор – физически адсорбированная молекула и 2) прекурсор – неравновесное, возможно, колебательно-возбужденное состояние. В пользу первого предположения приводят экспериментально доказанные факты одновременного существования прочной и слабой адсорбции одного и того же газа в одних и тех же условиях. Однако, если рассчитать времена жизни физически адсорбированных молекул  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и т.д. по формуле Френкеля  $\tau = \tau_0 \exp(Q/RT)$ , то окажется, что при 300–500 К значение  $\tau$  приближается к  $\tau_0 \sim 10^{-13}$  с. Между тем эксперимент показывает, что время жизни предсорбционного состояния значительно больше времени одного колебания: захваченная поверхностью молекула может совершить десятки и сотни элементарных скачков до прочной хемосорбции, что характерно для постепенной потери молекулой колебательного возбуждения, передачи возбуждения в фононы.

В некоторых работах по катализу на чистых металлах наблюдались аномально высокие скорости реакции, превышающие число ударов молекул одного вида с хемосорбированными частицами другого вида. Например, было показано, что сечение взаимодействия  $H_2$  с адсорбированным кислородом на Pt(111) имеет значение  $\sim 1 \text{ nm}^2$ , т.е. каждая молекула  $H_2$ , попавшая на этот участок ( $\sim 10$  атомов Pt), реагирует с адсорбированным атомом кислорода. Опыты по окислению  $NH_3$  на ступенчатой поверхности Pt показали, что реакция протекает на реберных атомах Pt. Однако, если отнести скорость окисления  $NH_3$  к числу реберных атомов, она окажется примерно на порядок больше числа ударов об эти атомы. Был сделан вывод, что кислород после удара находится в состоянии подвижного прекурсора на плоскости Pt и затем диффундирует к реберным атомам.

Метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ, см. разд. 4.7) позволяет наблюдать индивидуальные атомы на поверхности. В последнее время в работах М.В. Робертса по применению СТМ для изучения адсорбции  $O_2$  на Cu и Ag было показано, что в элементарном акте адсорбции молекулы  $O_2$  один атом O прочно адсорбируется в точке столкновения молекулы с поверхностью, а второй атом O в состоянии слабой связи (прекурсора) оказывается на расстоянии в десятки нанометров от первого.

**Поверхностная диффузия.** Любая простейшая поверхностная реакция состоит, по крайней мере, из двух стадий: стадии доставки реагентов друг к другу и стадии их взаимодействия. Под доставкой здесь имеется в виду перемещение частицы по поверхности либо ко второму реагенту, либо к центру, на котором происходит его превращение, т.е. стадия поверхностной диффузии.

При низких давлениях поверхностная диффузия может быть лимитирующей стадией многих реакций. Экспериментальных данных по поверхностной диффузии немного. В основном они были получены с помощью электронного проектора (см. об этом в разд. 9.2).



Основной вывод из экспериментов по поверхностной диффузии заключается в том, что это достаточно быстрый процесс, который может быть описан с помощью коэффициента диффузии ( $D_{\text{диф}}$ ) в обычной аррениусовской форме

$$D_{\text{диф}} = D_0 \exp(-E_{\text{диф}}/RT) \quad (4.44)$$

Оказалось, что энергия активации низкотемпературной поверхностной диффузии немногим больше  $kT$ . В случае слабоадсорбированных молекул типа прекурсора  $E_{\text{диф}}$  находится в интервале 1–3 кДж/моль. Для миграции хемосорбированных частиц типа O, H, N, CO энергия активации в зависимости от степени покрытия составляет 10–30% от энергии связи адсорбат–твердое тело или, что то же самое, от энергии активации десорбции, т.е. 40–120 кДж/моль. Простейшая размерная оценка [см. формулу (4.28) в разд. 4.1] предэкспоненциального множителя  $D_0 \approx 10^{-3} + 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с. Опытные данные, как правило, лежат в этом интервале.

Микроскопическая картина поверхностной диффузии (миграция) рассматривается в различных моделях. Заметим, что теория активированного комплекса не может доказать справедливость той или иной концепции, поскольку в ней не рассматривается движение продуктов реакции после распада активированного комплекса, т.е. фактически вопрос о том, куда попадает частица после прохождения потенциального барьера – в ближайший или в какой-либо далеко отстоящий узел решетки, не может быть решен с помощью теории абсолютных скоростей.

Качественно картину миграции адсорбированной частицы можно представить следующим образом. Пусть частица в начальный момент времени находится внутри некоторой потенциальной ямы периодического поверхностного потенциала (рис. 4.13). В таком состоянии с энергией  $E_0 < 0$  тяжелая адсорбированная частица вдоль поверхности перемещаться не может.

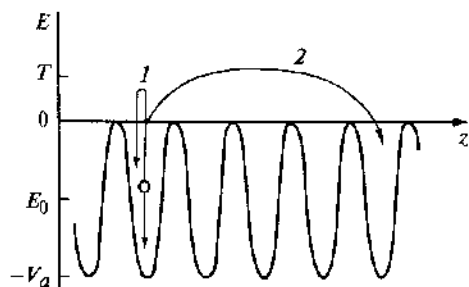


Рис. 4.13. Миграция адсорбированного атома в периодическом поле поверхности  
1 – возвращение частицы в ту же потенциальную яму, 2 – миграция частицы на дальнейшее расстояние

поскольку вероятность туннелирования для нее чрезвычайно мала и, следовательно, преобладает активированная диффузия. Взаимодействие с фонами твердого тела приводит к установлению равновесного распределения в данной яме. Поэтому частица имеет конечную вероятность попасть в состояние с энергией  $E_0 > 0$ , в котором она, оставаясь связанной с поверхностью, может перемещаться вдоль поверхности. Средняя скорость движения  $v_a$  в этом состоянии определяется глубиной ямы ( $V_a$ ) и описывается выражением типа

$$v_a = (2V_a/m_a)^{1/2}, \quad (4.45)$$

где  $m_a$  – масса мигрирующей частицы. Величина  $v_a$  заметно превышает характерную тепловую скорость, соответствующую данной температуре, и практически не зависит от нее.

Роль поверхностной диффузии в катализе наглядно проявляется в явлении спилловера водорода на нанесенных металлах, подробно рассмотренного в разд. 9.7.

## 4.5. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Наиболее детально разработанной и популярной теорией элементарного акта окислительно-восстановительного катализа на полупроводниках была *электронная теория катализа*. Благодаря простоте и конкретности в 1950–1960-е годы она приобрела большую популярность. Ее авторы Ф.Ф. Волькенштейн, К Хауффе и другие считали, что теория имеет более общий характер и относится не только к окислительно-восстановительным реакциям. Прежде чем описывать электронную теорию, рассмотрим представления о зонной структуре твердого тела и методы измерения его электрических характеристик.

**Зонная теория.** Полупроводники являются наиболее распространенным классом катализаторов окислительно-восстановительных реакций. Отсюда вытекает вывод о связи каталитической активности с полупроводниковыми свойствами катализатора. Для объяснения электрических и спектральных свойств полупроводников применяется *зонная теория твердого тела*. Эта теория (в одноэлектронном приближении) описывает энергетический спектр электронов, движущихся в периодическом поле кристаллической решетки. В результате сближения изолированных атомов при образовании периодического кристалла их электронные оболочки перекрываются и дискретные энергетические уровни электронов атома превращают-

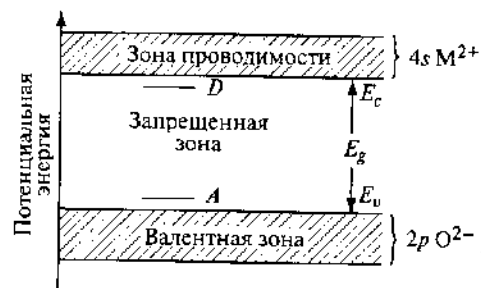


Рис. 4.14. Схема зонной структуры идеального кристалла чистого оксида

$E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $A$  – акцепторные уровни,  $D$  – донорные уровни

ся в ряд близко расположенных уровней в квазинепрерывном энергетическом спектре. Вместо изолированных уровней образуются зоны определенной ширины по энергии. Такие «разрешенные» зоны разделяются «запрещенными» зонами, но могут и перекрываться с ними, если в изолированных атомах расстояния между соответствующими уровнями малы. Ширина запрещенной зоны тем больше, чем больше расщепление уровня.

Верхнюю зону, заполненную электронами, участвующими в химической связи, называют валентной зоной. Следующую по энергии разрешенную зону, уровни которой не заполнены электронами, называют зоной проводимости (рис. 4.14). В оксидах металлов 4-го периода, не относящихся к переходным металлам, валентной зоной является  $2p$ -зона ионов кислорода  $O^{2-}$ , а зоной проводимости –  $4s$ -зона ионов металла  $M^{2+}$ . В случае оксидов переходных металлов 4-го периода  $3d$ -электроны в большинстве случаев не образуют зону и остаются в виде относительно узких  $3d$ -уровней, располагающихся между  $2p$ -зоной кислорода и  $4s$ -зоной металла. Они будут рассмотрены нами в разд. 7.1. Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) в разных оксидах-полупроводниках, т.е. расстояние между «потолком»  $2p$ -зоны кислорода ( $E_u$ ) и «дном»  $s$ -зоны металла ( $E_c$ ), см. рис. 4.14, равна 1–3.5 эВ. Например, для  $PbO$  она составляет 2.2 эВ, а для  $ZnO$  – 3.2 эВ. В элементарных полупроводниках величина  $E_g$  меньше: для  $Si$  – 1.2 эВ, для  $Ge$  – 0.74 эВ, но в алмазе (диэлектрик)  $E_g = 5.2$  эВ.

Диэлектрики, принципиально не отличаясь по механизму электропроводности от полупроводников, имеют большее значение  $E_g$  и соответственно низкую электропроводность. Условно можно принять за границу между полупроводниками и диэлектриками для запрещенной зоны  $E_g = 3.5$  эВ (~80 ккал/моль). Например, величина  $E_g$  для  $Al_2O_3$  – 7.3 эВ, для  $MgO$  – 8.7 эВ, для  $SiO_2$  – 11 эВ.

Зонная структура металлов отличается от зонной структуры полупроводников принципиально: в них зоны перекрываются и запрещенная зона отсутствует,  $E_g = 0$ . Металлы являются хорошими проводниками.

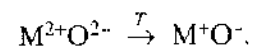
Заполнение электронами происходит последовательно, в порядке возрастания энергии уровней в зонах. Согласно принципу Паули, для твердого

тела, содержащего  $N$  атомов, в каждой энергетической зоне может находиться  $2N$  электронов. Вероятность заполнения электронами уровня с энергией  $E$  определяется соотношением Ферми–Дирака

$$F = \{1 + \exp[(E - E_F)/kT]\}^{-1}, \quad (4.46)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $E_F$  – уровень Ферми. Уровнем Ферми (уровень химического потенциала) называют энергетический уровень, вероятность заполнения которого электронами при  $T > 0$  К равна 0.5. Иначе говоря, уровень Ферми есть средняя граница между заполненными и свободными уровнями.

При абсолютном нуле валентная зона полностью занята электронами, а зона проводимости полностью свободна и электропроводность отсутствует, свободные заряды отсутствуют. С ростом температуры ( $T$ ) тепловое движение переносит часть электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для оксидов непереходных металлов МО это соответствует процессу



При этом в валентной зоне образуются дырки – квантовые состояния, не занятые электронами. В данном примере дыркой является состояние  $O^-$ , свободно перемещающееся по  $2p$ -зоне кислорода от одного атома кислорода к другому. Электроны в зоне проводимости (в  $4s$ -зоне для оксидов металлов 4-го периода) перемещаются в виде состояния  $M^+$  от одного атома металла к другому. При возбуждении электроны занимают уровни  $A$ , расположенные вблизи «дна» зоны проводимости, а дырки – уровни  $D$  вблизи «потолка» валентной зоны (см. рис. 4.14).

Электропроводность ( $\sigma$ ) полупроводников является суммой электронной и дырочной электропроводностей  $\sigma_e + \sigma_p$ . Лишь в области собственной проводимости возможно равенство электронной и дырочной проводимости. Это может быть при высокой температуре, когда тепловой энергии достаточно для возбуждения электрона из валентной зоны в зону проводимости и когда в обеих зонах образуются электроны и дырки с большей и примерно одинаковой концентрацией. При более низких температурах, близких к температуре катализа, осуществляется примесная проводимость. Она обусловлена образованием примесных, или локальных, уровней за счет дефектов кристаллической решетки (вакансии, междоузельные атомы, примесные атомы, рассмотренные в разд. 7.5). Атомы таких дефектов располагаются достаточно далеко друг от друга, поэтому зоны не образуются.

Локальные акцепторные уровни  $A$  расположены вблизи валентной зоны на расстоянии  $w$  с энергией порядка энергии теплового движения  $kT$

или 0.1–0.01 эВ (рис. 4.14). Тепловое движение с ростом температуры забрасывает электроны из валентной зоны на акцепторные уровни; в валентной зоне остается большая концентрация дырок, которая значительно выше концентрации электронов в зоне проводимости. В этом случае осуществляется дырочная проводимость, или проводимость  $p$ -типа.

Аналогичные донорные локальные уровни  $D$  расположены вблизи зоны проводимости на расстоянии  $\nu$  порядка энергии теплового движения (рис. 4.14). Электроны, локализованные на донорных уровнях, за счет теплового движения забрасываются в зону проводимости. В этом случае их концентрация намного выше концентрации дырок в валентной зоне и осуществляется электронная проводимость, или проводимость  $n$ -типа.

Дырочная и электронная проводимость наблюдается при низкой температуре.

Как правило, оксиды высших валентностей склонны к частичному восстановлению, что приводит к появлению в решетке сверхстехиометрического избытка металла и полупроводимости  $n$ -типа. Таковы оксиды  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ . Избыточный металл образует в них донорные уровни. Оксиды низших степеней окисления склонны к частичному окислению, появлению сверхстехиометрического избытка кислорода, образованию акцепторных уровней и полупроводимости  $p$ -типа. К ним относят  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ . Оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  могут иметь и  $n$ - и  $p$ -полупроводимость. При введении примесей в оксид может измениться тип проводимости. Например, введение примеси  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в  $\text{ZnO}$  приводит к электронной проводимости, а введение примеси  $\text{Li}_2\text{O}$  – к дырочной проводимости.

**Методы измерения электропроводности полупроводника.** Для характеристики электрических свойств полупроводника, в том числе катализатора-полупроводника, чаще всего использовали измерения электропроводности и работы выхода электрона.

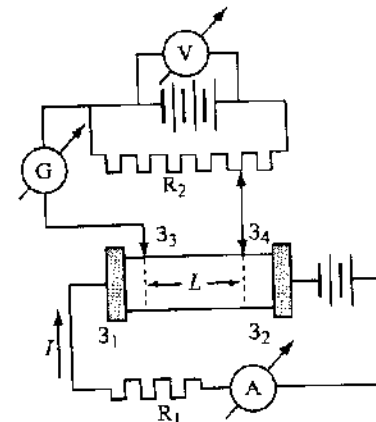
Электропроводность полупроводника ( $\sigma$ ) измеряют при помощи четырехзондового компенсационного метода на постоянном токе (рис. 4.15). Между третьим ( $Z_3$ ) и четвертым ( $Z_4$ ) зондами за счет внешней ЭДС достигается отсутствие электрического тока. Таким путем исключаются переходные контактные сопротивления, которые у полупроводника могут быть весьма большими. Для того чтобы избежать погрешности, обусловленной внешней термо-ЭДС, применяют также компенсационные методы на переменном токе. В этом случае размеры образца и применение для измерения низкой частоты ( $\sim 100$  Гц) гарантируют равномерное распределение тока в образце.

Используя закон Ома, получаем формулу для электропроводности образца

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (4.47)$$

Рис. 4.15. Схема четырехзондового метода измерения электропроводности полупроводника на постоянном токе

Зонды  $Z_1$  и  $Z_2$  – подводящие ток,  $Z_3$  и  $Z_4$  – компенсирующие.  $R_1$  и  $R_2$  – сопротивления,  $I$  – электрический ток



где  $e$  – заряд электрона,  $n$  и  $p$  – концентрации свободных носителей тока – электронов и дырок соответственно,  $\mu_n$  и  $\mu_p$  – подвижность электронов и дырок.

Электропроводность в области собственной проводимости:

$$\sigma_i = en_i(\mu_n + \mu_p), \quad (4.48)$$

электронной проводимости:

$$\sigma_n = en\mu_n, \quad (4.49)$$

дырочной проводимости:

$$\sigma_p = ep\mu_p. \quad (4.50)$$

В формулы (4.47)–(4.50) входят неизвестные заранее величины  $n$ ,  $p$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$ . Поэтому на основании измерения только электропроводности нельзя установить связь интересующего нас свойства полупроводника, например каталитической активности, с числом электронов и дырок проводимости. Для того чтобы устранить неопределенность, применяют измерения эффекта Холла. Если полупроводниковый образец помещен одновременно в электрическое поле  $E$  с компонентами поля  $(E_x, 0, 0)$  и в перпендикулярное ему магнитное поле с компонентами  $(0, 0, H_z)$ , в третьем, перпендикулярном им, направлении возникает поперечное холловское поле

$$E_y = R i_x H_z, \quad (4.51)$$

где  $R$  – коэффициент Холла,  $i_x$  – плотность тока.

В слабом поле при отсутствии вырождения электронного или дырочно-го газа и поверхностных эффектов коэффициент Холла можно вычислить из приближенных формул.

Для собственной проводимости:

$$R_i = -\frac{3\pi}{8} \frac{1}{en} \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p}, \quad (4.52)$$

для электронной проводимости:

$$R_n = -3\pi/8 (en)^{-1}, \quad (4.53)$$

для дырочной проводимости:

$$R_p = -3\pi/8 (ep)^{-1}. \quad (4.54)$$

Таким образом, используя измерения электропроводности и эффекта Холла, можно по формулам (4.47)–(4.50) и (4.52)–(4.54) рассчитать интересные нас концентрации свободных электронов и дырок и их подвижности. Определив концентрации носителей тока, можно в ряде случаев оценить концентрацию примесей в полупроводнике. Для определения концентрации носителей тока используют также измерения термо-ЭДС, магнитной восприимчивости, ЭПР.

На основании закона действующих масс концентрации электронов ( $n_i$ ) и дырок ( $p_i$ ) в области собственной проводимости

$$n_i = p_i = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{m_p}{m_n} \right)^{3/4} \exp(-E_g/2kT), \quad (4.55)$$

где  $m_n$  и  $m_p$  – эффективные массы электрона и дырки соответственно.

В области примесной проводимости справедливы уравнения для концентрации электронов в зоне проводимости:

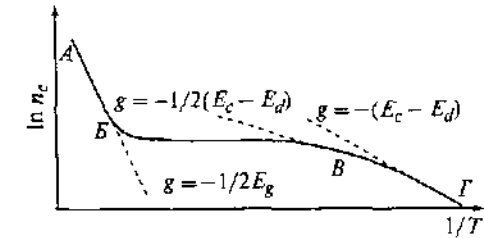
$$n = N_D - n_D = N_D^{1/2} 2^{1/2} \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/4} \exp(-E_D/2kT), \quad (4.56)$$

для концентрации дырок в валентной зоне:

$$p = N_A - p_A = N_A^{1/2} 2^{1/2} \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/4} \exp(-E_A/2kT), \quad (4.57)$$

Рис. 4.16. Зависимость концентрации основных носителей тока полупроводника от температуры (при  $N_D > N_A$ )

$E_c - E_d$  – расстояние от «дна» зоны проводимости до донорных уровней,  $d$  – наклон участков кривых



где  $N_D$  и  $N_A$  – концентрации доноров и акцепторов ( $\text{см}^{-3}$ ) соответственно,  $n_D$  – концентрация электронов на донорных уровнях;  $p_A$  – концентрация дырок на акцепторных уровнях,  $E_D$  – расстояние от донорного уровня до «дна» зоны проводимости,  $E_A$  – расстояние от «потолка» валентной зоны до акцепторного уровня.

Схема изменения концентрации электронов и дырок с ростом температуры показана на рис. 4.16. Если эффективные массы электронов ( $m_n$ ) и дырок ( $m_p$ ) равны (это не всегда так: в случае оксидов переходных металлов обычно  $m_p > m_n$ ), потому что подвижность электронов по  $d$ -уровням ниже, чем дырок в  $2p$ -зоне), тогда в области собственной проводимости (A–B) угол наклона кривой (в данном случае – прямой)  $\lg n_c - 1/T$ , аналогичной кривой Аррениуса, будет соответствовать половине ширины запрещенной зоны  $E_g$ . В области примесной проводимости (B–B) угол наклона будет соответствовать половине расстояния от акцепторного уровня до «потолка» валентной зоны или половине расстояния от донорного уровня до «дна» зоны проводимости. При очень низкой температуре (B–G) угол наклона может возрасти (см. рис. 4.16). Таким методом можно определить ширину запрещенной зоны или глубину залегания локальных уровней.

**Связь каталитических свойств полупроводников с уровнем Ферми.** Еще в 1928 г. С.З. Рогинский и А.Ф. Иоффе высказали мысль о связи каталитической активности твердого тела с числом электронов проводимости. В 1933 г. Рогинский показал распространенность полупроводников среди катализаторов окислительно-восстановительного класса. В 1938 г. К. Вагнер и К. Хауффе экспериментально доказали изменение электропроводности NiO во время протекания на его поверхности каталитических реакций окисления CO и разложения  $N_2O$ . Наиболее последовательно связь между электронными свойствами твердого тела – полупроводника – и его адсорбционной способностью и каталитической активностью была рассмотрена в работах Ф.Ф. Волькенштейна (1940–1950-е годы).

Согласно Волькенштейну, возможна связь хемосорбированной частицы с поверхностью оксида-полупроводника трех видов: 1) «слабая» связь; 2) «прочная» акцепторная связь; 3) «прочная» донорная связь. В первом случае электрон хемосорбированной частицы затягивается на катион ре-

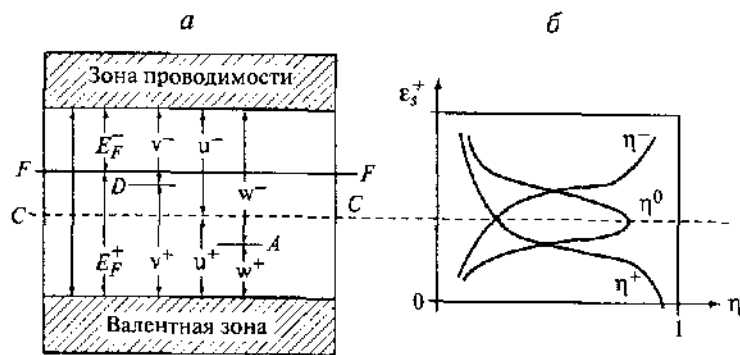


Рис. 4.17. Зонная схема полупроводника (а) и изменение концентрации адсорбированных частиц при изменении положения уровня Ферми  $F-F$  в запрещенной зоне полупроводника (б)

Адсорбция:  $\eta^0$  – «слабая»,  $\eta^-$  – «прочная» донорная,  $\eta^+$  – «прочная» акцепторная.  $C-C$  – середина запрещенной зоны

сетки или электрон аниона решетки затягивается на хемосорбированную частицу, которая остается электрически нейтральной. Во втором случае электрон адсорбированной на катионе частицы взаимодействует со свободным электроном полупроводника, осуществляя таким образом химическую связь с решеткой. В третьем случае атом (или молекула) адсорбируется на анионе решетки и вступает во взаимодействие со свободной дыркой полупроводника.

Хемосорбированная молекула образует локальные энергетические уровни  $A$  и  $D$  в запрещенной зоне (рис. 4.17,а). Образованию «прочной» акцепторной связи соответствует переход электрона на акцепторный уровень  $A$ , образованию «прочной» донорной связи – удаление электрона с донорного уровня  $D$ , т.е. переход на него дырки. Согласно статистике Ферми, относительное содержание частиц на поверхности, находящихся в состоянии «слабой» ( $\eta^0$ ), «прочной» акцепторной ( $\eta^+$ ) и «прочной» донорной связи ( $\eta^-$ ), описывается соответственно формулами (4.58)–(4.60):

$$\eta^0 = \frac{N^0}{N} = \frac{1}{1 + \exp\{[(v^+ - E_F^+)/kT] + \exp\{(w - E_F^-)/kT\}\}} \quad (4.58)$$

$$\eta^+ = \frac{N^+}{N} = \frac{\exp\{(v^+ - E_F^+)/kT\}}{1 + \exp\{[(v^+ - E_F^+)/kT] + \exp\{(w - E_F^-)/kT\}\}} \quad (4.59)$$

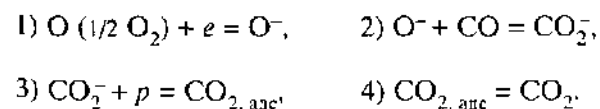
$$\eta^- = \frac{N^-}{N} = \frac{\exp\{(w - E_F^-)/kT\}}{1 + \exp\{[(v^+ - E_F^+)/kT] + \exp\{(w - E_F^-)/kT\}\}} \quad (4.60)$$

где  $N^0$ ,  $N^+$ ,  $N^-$  – число частиц на поверхности, находящихся в каждом из этих состояний:  $v^-$  – расстояние от донорного локального уровня  $D$  до зоны проводимости,  $v^+$  – расстояние от акцепторного локального уровня  $A$  до валентной зоны;  $E_F^+$  и  $E_F^-$  – расстояние от уровня Ферми до зоны проводимости или соответственно до валентной зоны [таким образом  $E_F^+ + E_F^-$  равно  $E_g$  – ширине запрещенной зоны]. Очевидно, что  $\eta^0 + \eta^+ + \eta^- = 1$ .

Из формул (4.58)–(4.60) видно, что относительное содержание различных форм хемосорбированных частиц на поверхности полупроводника при установившемся электронном равновесии определяется положением уровня Ферми. На рис. 4.17,б показано изменение величин  $\eta^0$ ,  $\eta^+$  и  $\eta^-$  при перемещении уровня Ферми в запрещенной зоне от валентной зоны к зоне проводимости согласно формулам (4.58)–(4.60). Если предположить, что каталитическая активность определяется содержанием какой-либо из этих хемосорбированных частиц, можно получить уравнение, непосредственно связывающее скорость каталитической реакции с положением уровня Ферми. При перемещении уровня Ферми от валентной зоны к зоне проводимости каталитическая активность может возрастать, уменьшаться или проходить через максимум.

Увеличение концентрации электронов в полупроводнике, т.е. увеличение электронной проводимости (например, введение примеси  $Ga_2O_3$  в  $ZnO$ ), смещает уровень Ферми ( $E_F$ ) вверх, ближе к зоне проводимости. Увеличение концентрации дырок, т.е. дырочной проводимости (например, введение  $Li_2O$  в  $NiO$ ) смещает уровень Ферми вниз, ближе к валентной зоне. Отсюда на основании сказанного выше возникает зависимость каталитической активности от величины и знака электропроводности, от количества донорной или акцепторной примеси, введенной в оксид.

В работах Волькенштейна и других исследователей приведено большое число схем каталитических реакций на оксидах-полупроводниках, основанных на представлениях электронной теории. Например, предлагается механизм окисления  $CO$  с участием свободных электронов и дырок:



Во всех подобных схемах постулировались переходы электронов и дырок в различных стадиях реакции. Таким образом, электронная теория описывала в основном окислительно-восстановительные реакции.

Если принять в данном примере в качестве лимитирующей стадию 1 или 3, то можно получить как рост, так и уменьшение каталитической активности при изменении положения уровня Ферми в запрещенной зоне. Количественных (а зачастую и качественных) подтверждений электронной теории в большинстве случаев экспериментально не получали. Вместо ожидавшихся изменений каталитической активности на несколько порядков, а энергий активации каталитической реакции на 1–3 эВ, что соответствовало бы ширине запрещенной зоны, в эксперименте наблюдали изменения всего в несколько раз. Изменения электропроводности, действительно, происходили в большинстве изученных примеров адсорбции и катализа на оксидах-полупроводниках, но эти изменения также были ниже ожидаемых.

**Уровень Ферми на поверхности и работа выхода электрона.** Величины  $E_F^-$  и  $E_F^+$  в уравнениях (4.58)–(4.60), определяющие адсорбционную и каталитическую активность, характеризуют положение уровня Ферми на поверхности кристалла. В общем случае оно отличается от положения уровня Ферми в объеме. Вследствие адсорбции частиц на поверхности появляется избыток электронов или дырок, т.е. поверхностный заряд. Последний компенсируется возникновением в приповерхностном слое полупроводника объемного заряда, равного поверхностному по величине и противоположного по знаку. В результате энергетические зоны у поверхности искривляются и положение уровня Ферми становится равным при образовании на поверхности отрицательного заряда:

$$E_{F,s}^- = E_{F,v}^- + \Delta E_F, \quad E_{F,s}^+ = E_{F,v}^+ - \Delta E_F, \quad (4.61)$$

при образовании положительного заряда:

$$E_{F,s}^- = E_{F,v}^- - \Delta E_F, \quad E_{F,s}^+ = E_{F,v}^+ + \Delta E_F, \quad (4.62)$$

где  $E_{F,v}^-$  и  $E_{F,v}^+$  – положение уровня Ферми в объеме кристалла,  $\Delta E_F$  – величина искривления (изгиб) зон. Изгиб зон при зарядении поверхности изображен на рис. 4.18, а и б.

Уровень Ферми в объеме  $E_{F,v}$  определяют по измерениям электропроводности, как указано выше. Величину изгиба зон  $\Delta E_F$  можно найти по измерению работы выхода электрона при адсорбции. Работа выхода – это энергия переноса электрона с уровня Ферми в вакуум, т.е. среднестатистическая работа удаления электрона из кристалла.

Термоэлектронная (или термодинамическая) работа выхода  $\phi_T$  (см. рис. 4.18)

$$\phi_T = E_{F,s}^- + H, \quad (4.63)$$

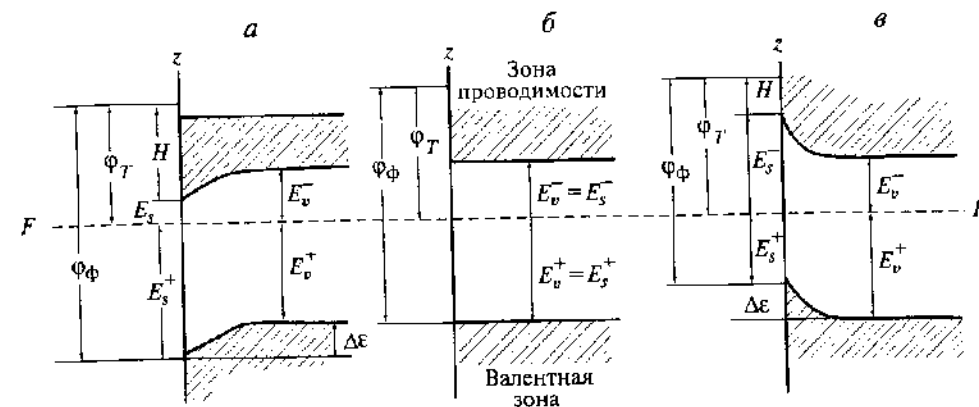


Рис. 4.18. Изгиб зон на поверхности полупроводника по Ф.Ф. Волькенштейну

Поверхность: а – положительно заряженная, б – нейтральная, в – отрицательно заряженная. Поверхность совпадает с осью  $z$

В свою очередь

$$H = H_0 + \mu, \quad (4.64)$$

где  $H_0$  – величина, определяемая химической природой полупроводника (иногда ее называют сродством кристалла к электрону),  $\mu$  – скачок потенциала, вызванный поляризацией адсорбированных молекул.

Наиболее распространенный метод измерения работы выхода – метод контактной разности потенциалов (КРП), или метод Кельвина. В этом методе две параллельные пластинки с работой выхода  $\phi_1$  и  $\phi_2$  образуют конденсатор емкостью  $C$ , они связаны с чувствительным амперметром  $A$  и источником внешнего поля (рис. 4.19). Контактная разность потенциалов  $V_{1,2}$  соответствует разнице работ выхода двух пластин

$$e(V_1 - V_2) = \phi_1 - \phi_2 = eV_{1,2}. \quad (4.65)$$

Если пластины соединены и к ним не приложено постороннего напряжения, то разность потенциалов между ними равна контактной разности потенциалов  $V_{1,2}$ . На единицу площади приходится при этом заряд  $\rho = V_{1,2}/4\pi d$ , где  $d$  – расстояние между пластинами. При изменении расстояния между пластинами изменяется емкость конденсатора. Поскольку  $V_{1,2}$  – величина постоянная, то изменение емкости приводит к изменению  $\rho$ . Для того чтобы величина  $\rho$  сохранялась постоянной при изменении расстояния между пластинами, по соединяющему их проводнику должен идти ток, измеряемый амперметром  $A$ . Измерение можно упростить, добавляя внеш-

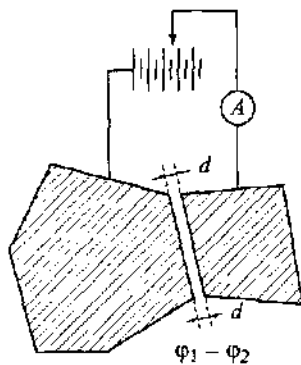


Рис. 4.19. Схема измерения контактной разности потенциалов методом вибрирующего конденсатора  
 $d$  – изменяющееся расстояние

ний источник тока (см. рис. 4.19) таким образом, чтобы при изменении  $d$  протекал электрический ток (при  $E = -V_{1,2}$ ).

В методе вибрирующего конденсатора одна из пластин подвергается механической вибрации. Для измерения работы выхода  $\phi_1$  одной из пластин при изучении адсорбции и катализа выбирают другую пластину с известным значением  $\phi_2$ , которое не изменяется при адсорбции. Обычно считают, что лучше всего применять золотую пластину.

Другой метод измерения работы выхода  $\phi_T$  – измерение интенсивности и температурной зависимости термоэлектронной эмиссии. Выйти из твердого тела могут только те электроны, энергия которых превышает работу выхода. Плотность тока термоэлектронной эмиссии (уравнение Ричардсона–Дэшмана)

$$j = AT^2 \exp(-\phi/kT), \quad (4.66)$$

где  $A = 4\pi e m k T / h = 120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{град}^3$ . Построив по экспериментальным данным зависимость  $\lg(j/T^2)$  от  $1/T$ , можно определить работу выхода.

Из формул (4.61)–(4.62) следует, что  $\phi_T$  будет характеристикой основного вещества при высоких температурах, когда изгиб зон невелик, полупроводник находится в области собственной проводимости и уровень Ферми лежит вблизи середины запрещенной зоны (рис. 4.18). В этом случае  $E_F^- = E_g/2$  (где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны) и  $\phi_T \approx H + E_g/2$ . Для оксидов-*n*-полупроводников ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) работа выхода равна 3–4.5 эВ, для оксидов-*p*-полупроводников ( $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) – 4–5 эВ. Из диэлектриков кислотные оксиды ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) имеют  $\phi = 5$  эВ, основные оксиды ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ) – 1–2 эВ.

Характеристикой, которая более точно отражает свойства основного вещества при низких температурах, будет фотоэлектрическая работа вы-

хода  $\phi_\phi$  (см. рис. 4.18):

$$\phi_\phi = \phi_T + E_F^+ = H + E_g. \quad (4.67)$$

Эта величина определяется по длинноволновой границе внешнего фотоэффекта и характеризует энергию электронов, вырываемых с верхнего края валентной зоны.

При адсорбции термоэлектронная работа выхода изменяется на величину

$$\Delta\phi_T = \Delta E_F + \Delta\mu, \quad (4.68)$$

где  $\Delta\mu$  – изменение дипольной составляющей адсорбата. Фотоэлектрическая работа выхода изменяется на величину  $\Delta\phi_\phi = \Delta\mu$ . Измеряя отдельно  $\Delta\phi_T$  и  $\Delta\phi_\phi$ , можно отдельно определить  $\Delta E_F$  и  $\Delta\mu$ .

Величину  $\Delta E_F$  иногда можно приближенно приравнять к  $\Delta\phi_T$ . В соответствии с формулами (4.58)–(4.62) величина  $\Delta E_F$  (или  $\Delta\phi_T$ ) должна непосредственно влиять на равновесное содержание активных частиц на поверхности, т.е. на каталитическую активность. Величина  $\Delta\phi_T$ , согласно электронной теории адсорбции и катализа, может входить в качестве слагаемого в энергию активации каталитической реакции, влияя на равновесные формы адсорбции.

В общем случае изгиб зон  $\Delta E_F$  может быть обусловлен не только зарядами на адсорбционных поверхностных уровнях, но и неадсорбционными поверхностными состояниями (уровни Тамма, вызванные обрывом решетки, или дефекты поверхности). Чем меньше толщина кристаллика, тем больше роль  $\Delta E_F$  в общей величине  $E_F$ . Наконец, при достаточно малой толщине может случиться, что  $E_F$  всецело будет определяться  $\Delta E_F$ , т.е. свойствами поверхности, и не будет зависеть от электронных свойств объема основной кристаллической решетки. Теоретический анализ показал, что для таких оксидных полупроводников, как  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ , независимость электронных свойств поверхности от объема наступает при измельчении кристалла до  $10^{-5}$  см, т.е. при достижении поверхностей 10–100 м<sup>2</sup>/г. В этом случае, очевидно, не имеет смысла искать связей адсорбции и катализа с электропроводностью полупроводника, с концентрацией донорных или акцепторных примесей в объеме и играет роль только поверхность.

Во многих работах искали связь каталитической активности с работой выхода электрона. В некоторых случаях при адсорбции на оксидах наблюдали, действительно, очень большие изменения  $\phi_T$ , например при адсорбции изопропилового спирта на  $\text{ZnO}$  – до 2.5 эВ. Еще большие изменения  $\phi_T$  получали при введении примесей в объем твердого тела. Однако малая воспроизводимость измерений привела к тому, что изменениями работы выхода  $\phi_T$  в настоящее время почти не пользуются. Исключением являются измерения локальной фотоэлектрической работы выхода, рассмотренные нами в разд. 9.2.

**Недостатки электронной теории катализа.** Электронная теория катализа являлась, вероятно, наиболее детально разработанной теорией катализа (в основном окислительно-восстановительного катализа). В ней правильно обращено внимание на роль переходов электронов (и дырок) между катализатором и реагентами в катализе (точнее, в окислительном катализе, что не было уточнено автором теории). Поэтому в 1950-1960-х годах она пользовалась очень широкой популярностью. На III Международном конгрессе по катализу (Амстердам, 1964 г.) Волькенштейн был одним из пленарных докладчиков.

Основными положениями теории, как показано выше, являются следующие представления: 1) о связи каталитических свойств с равновесным уровнем Ферми в полупроводнике и 2) о трех формах адсорбции. Дальнейшее развитие теории и методов исследования процессов на поверхности показало, что в большинстве случаев эти предположения не подтверждаются.

Отметим прежде всего, что представление о равновесном уровне Ферми как об универсальном регуляторе каталитической активности трудно доказуемо. Уровень Ферми на поверхности зависит от ряда часто неконтролируемых факторов: например, от давления газовой среды, концентрации легирующих примесей, поверхностных дефектов и т.д. В теории следует обращать внимание на реальный энергетический спектр биографических и адсорбционных состояний.

В теории не учитываются неравновесные эффекты. В настоящее время показана некорректность использования единого равновесного уровня Ферми для характеристики электронной подсистемы твердого тела. В катализе и адсорбции имеет место нарушение электронного равновесия и система характеризуется квазиуровнями Ферми отдельно для электронов и дырок. При рассмотрении неравновесных процессов нужно учитывать кинетику электронных переходов, из которых основными являются переходы между поверхностными биографическими состояниями, объемом полупроводника и уровнями адсорбированных молекул.

Экспериментальные работы по связи каталитической активности с электропроводностью выполняли в основном на примере поликристаллических пленок и порошков. Однако при такой методике электропроводность определяется в значительной мере характером многочисленных контактов между кристаллитами. Такие контактные области могут иметь не только другие электронные, но и другие химические свойства. Измерения электропроводности катализаторов иногда применяют и в настоящее время, но с их помощью невозможно реально определить концентрацию электронов и дырок в объеме и на поверхности. Такие измерения постепенно вытесняются методами исследования, учитывающими локальные характе-

ристики поверхности катализатора. В меньшей степени это относится и к измерениям работы выхода на порошках.

В рассмотрении трех форм адсорбции содержится также ряд неподтвердившихся позже положений. Существование на поверхности трех форм адсорбции – слабой, прочной допородной и прочной акцепторной – чрезмерно упрощает ситуацию. Большое количество дефектов и их изменение при адсорбции и катализе не позволяют по измерениям электропроводности и работы выхода определить заряде молекул при адсорбции.

Согласно электронной теории, можно управлять хемосорбционным равновесием разных заряженных и незаряженных форм на поверхности путем введения примесей в полупроводник. Однако в большинстве экспериментов в оксиды вводили такие количества примеси (до  $10^{20}$  ат/см<sup>3</sup>), когда введенные атомы могут образовывать фазу или создавать другие центры адсорбции. Распределение электронов между различными уровнями в этом случае будет очень сложным.

Все изложенные соображения приводят к пессимистическим выводам относительно возможности проверки электронной теории катализа на полупроводниках. Хемосорбционные свойства поверхности зависят реально от ряда факторов: 1) уровня Ферми на поверхности; 2) энергетических уровней адсорбированных молекул; 3) энергетического спектра поверхности неадсорбционного происхождения и его изменения при адсорбции. Теория рассматривает только первый фактор, причем почти все эксперименты проводили на порошках, для которых количественную связь между поверхностными электронными и адсорбционными свойствами установить очень трудно. Поэтому в настоящее время электронная теория катализа на полупроводниках почти не применяется.

## 4.6. ЦЕПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИЗЕ

Цепные реакции были открыты в 1913 г. М. Боденштейном, а разветвленные цепные реакции – в 1928 г. Н.Н. Семеновым (Нобелевская премия 1956 г.).

В цепных реакциях появление промежуточной частицы (свободный радикал, атом, возбужденная молекула) вызывает цепь превращений исходных веществ, приводящую к продуктам реакции. Любой цепной процесс включает в себя три основные стадии: иницирование (зарождение цепи), продолжение и обрыв цепи. В стадии иницирования из валентно-насыщенных молекул исходных веществ образуются активные частицы – переносчики цепи, приводящие в конце концов к расходованию исходных веществ и образованию продуктов. Стадия продолжения цепи составляет зве-

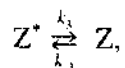
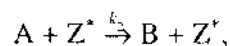
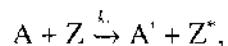


но цепи, а число звеньев называют длиной цепи. Переносчики цепи исчезают в результате обрыва цепи вследствие рекомбинации друг с другом или со стенкой реакционного сосуда. В некоторых цепных реакциях в одной или нескольких элементарных стадиях происходит увеличение числа активных частиц. Такие цепные реакции называют разветвленными.

Характерным свойством цепной реакции является возможность частичного использования энергии, выделяющейся при образовании конечного продукта, на ускорение процесса. За счет этого образуются сверхравновесные концентрации промежуточных активных продуктов. В газофазных реакциях такими частицами обычно являются свободные атомы и радикалы: H, OH, HO<sub>2</sub> и др.

Н.Н. Семенов и В.В. Воеводский в 1953 г. предположили, что каталитическая реакция на поверхности может протекать как цепная реакция, причем промежуточными активными частицами являются свободные радикалы. Согласно электронной теории катализа Волькенштейна, реакционноспособными формами адсорбции могут быть одноэлектронные свободнорадикальные формы – см. формулу (4.58). Такие формы на поверхности, действительно, существуют, однако время жизни свободных радикалов на поверхности при температурах каталитической реакции слишком мало, чтобы обеспечить цепную последовательность. Поэтому в таком варианте объяснение катализа не проходит.

В гетерогенном катализе наиболее распространенным случаем является, по-видимому, образование неравновесных концентраций активных центров самого катализатора, аналогичных активным частицам цепной реакции в газовой фазе. Рассмотрим простейшие двухцентровые схемы для реакции  $A \rightarrow B$ :



где Z – активный центр, Z\* – активированный («возбужденный») центр,  $k_1$  – константа скорости активации катализатора реагентом A,  $k_2$  – константа скорости катализа,  $k_3$  – константа скорости дезактивации активного центра,  $k_{-1}$  – константа скорости термического возбуждения активного центра.

Первая из этих стадий аналогична стадии инициирования в цепной реакции, вторая – стадии продолжения цепи, третья – стадии линейного обрыва цепи. Эффект активации существен, если  $k_1[A] \gg k_{-1}$ , т. е. когда термическая активация центра менее вероятна, чем активация при химической реакции.

Если  $n$  – концентрация вещества A, то кинетика его расходования

$$dn/dt = -k_2n[Z^*], \quad (4.69)$$

а кинетика изменения числа активных центров

$$d[Z^*]/dt = k_1n[Z] - k_3[Z^*]. \quad (4.70)$$

Учитывая, что общее число активных центров составляет

$$[Z] + [Z^*] = N_0 \quad (4.71)$$

и исключая [Z], получаем

$$d[Z^*]/dt = k_1N_0n - (k_1n + k_3)[Z^*]. \quad (4.72)$$

Уравнение (4.70) описывает установление квазистационарности по [Z\*]. Характерное время установления квазистационарности

$$\tau \approx 1/(k_1n + k_3). \quad (4.73)$$

Квазистационарная концентрация активных центров [Z\*] значительно больше равновесной концентрации. Здесь под равновесной концентрацией активных центров или промежуточных частиц понимается концентрация при термическом равновесии в отсутствие катализа:

$$[Z^*]_{\text{равн}} = [Z]k_3/k_{-1}$$

$$[Z]_{\text{стац}} = k_1N_0n/(k_1n + k_3) \gg [Z]_{\text{равн}}. \quad (4.74)$$

Скорость реакции в квазистационарных условиях

$$r = k_1k_2nN_0/(k_1n + k_3). \quad (4.75)$$

Уравнение (4.75) внешне аналогично уравнениям ленгмюровской кинетики, хотя природа констант здесь другая. При  $k_1n \ll k_3$

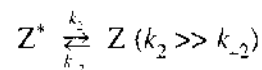
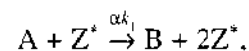
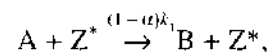
$$r_{\text{стат}} = (k_1 k_2 / k_3) N_0 n^2, \quad (4.76)$$

а энергия активации

$$E = E_1 + E_2 - E_3, \quad (4.77)$$

как в кинетике простой (неразветвленной) цепной реакции с линейным обрывом цепи. В этой схеме активация (первая стадия) является процессом, протекающим независимо от катализа при пуске реагентов на поверхность.

Можно рассмотреть другую модель, когда реакция вначале идет на возбужденных центрах  $Z^*$ , но в ходе реакции существует вероятность возбудить еще один центр  $Z^*$  с вероятностью  $\alpha$ :



Эта схема аналогична цепному разветвлению с линейным обрывом цепи:

$$dn/dt = -k_1 [Z^*] n, \quad (4.78)$$

$$d[Z^*]/dt = \alpha k_1 n [Z^*] - k_2 [Z^*] + k_1 [Z] = (\alpha k_1 n - k_2) [Z^*] + k_1 N_0, \quad (4.79)$$

$$[Z] + [Z^*] = N_0. \quad (4.80)$$

Если  $\alpha k_1 n > k_2$ , то возможно цепное воспламенение с постоянной времени

$$\tau = (\alpha k_1 n - k_2)^{-1}. \quad (4.81)$$

Существует нижний предел по давлению  $\alpha k_1 n = k_2$ . В отличие от газофазного процесса, верхний предел определяется не квадратичной гибелью, а ограниченностью количества активных центров  $[Z^*]_{\text{max}} = N_0$ . Впрочем, если активные центры расположены не только на поверхности, но и в объеме катализатора, этот предел может быть большим.

Часто говорят, что отличие катализа от цепных реакций заключается в том, что в катализе активные центры существуют до начала реакции, а в цепных реакциях образуются после инициирования реакции. Однако в рассмотренных выше схемах катализа до реакции существуют малоактивные центры  $Z$ , а в процессе катализа образуются другие, более активные, центры  $Z^*$  (нерелаксированные или возбужденные), на которых и протекает каталитическая реакция. Различие между катализом и цепной реакцией в этом случае становится менее существенным.

Таким образом, в катализе активные центры, как правило, образуются во время реакции, а не существуют до реакции. Это обстоятельство позволяет получить формально-кинетические уравнения катализа, в ряде случаев напоминающие закономерности цепных реакций. Некоторые из цепных схем подтверждены каталитическим экспериментом. Разумеется, в формальной кинетике каталитической реакции закономерности, характерные для цепной реакции, могут и не проявиться. Это будет, например, в том случае, когда скорости образования и дезактивации активного центра в условиях катализа велики.

Как в цепных реакциях, так и во время катализа при определенных соотношениях скоростей стадий могут возникать неравновесные концентрации промежуточных частиц и создается возможность кинетического сопряжения, когда термодинамически затрудненные стадии становятся возможными и наблюдается кажущийся сдвиг равновесия отдельных стадий.

Цепные механизмы в катализе постулировали в ряде реакций: в каталитической изомеризации, в окислении СО и олефинов на оксидах, в синтезе Фишера-Тропша, в синтезе углеводородов из метанола на цеолитах. Конкретные механизмы рассмотрены далее при описании соответствующих реакций. Наиболее достоверные данные относятся к каталитической полимеризации. Особое место занимает гетерогенно-гомогенный катализ, в котором активные частицы, как правило свободные радикалы, десорбируются с поверхности в объем и ведут в объеме обычную цепную реакцию. Гетерогенно-гомогенный катализ специально рассмотрен нами в разд. 11.5.

В заключение перечислим признаки, являющиеся общими для цепной реакции и катализа: а) чередование образования и гибели активных центров (в катализе – заполнение активных центров и их освобождение); б) образование сверхравновесных концентраций промежуточных веществ (активных центров), способствующее преодолению эндотермичности невыгодных стадий; в) достижение максимальной скорости через некоторое время после начала реакции.

## 4.7. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ

Двухмерные и трехмерные фазы, образующиеся при адсорбции, например оксидные пленки при окислении металлов, могут играть существенную роль в гетерогенном катализе. Рассмотренные нами в разд. 3.8 диссипативные структуры – резкие скачки активности, автоколебания и автоволны в катализе – могут быть обусловлены фазовыми превращениями в объеме или на поверхности катализатора.

Большинство катализаторов является веществами с регулярной кристаллической структурой. Оказалось, что и поверхность многих катализаторов имеет упорядоченную двухмерную структуру. Трехмерную структуру измеряют с помощью рентгеновской дифракции (рентгенография), а двухмерную структуру – с помощью дифракции электронов (электронография). Рассмотрим оба этих метода.

**Рентгенофазовый анализ.** Рентгенофазовый анализ (РФА) является наиболее распространенным физическим методом исследования фаз катализаторов. Поскольку каждая фаза поликристаллического образца имеет кристаллическую решетку с характерным набором расстояний ( $d$ ) между параллельными кристаллическими плоскостями, рентгеновские лучи дифрагируют с характерным только для данной фазы набором брэгговских углов  $\theta$  (угол между падающим лучом и отражающей плоскостью, рис. 4.20) и относительных интенсивностей дифракционных отражений. Порошок катализатора помещают в рентгеновскую камеру. Дифракционные отражения регистрируют на дифрактометре (дифрактограммы), реже – на рентгеновской пленке. Дифракционная картина многофазного образца представляет собой наложение дифракционных картин отдельных фаз. По положению дифракционных максимумов определяют углы  $\alpha$ , а затем находят межплоскостные расстояния  $d$  в соответствии с формулой Брэгга–Вульфа

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.82)$$

где  $n$  – целое число,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения. В качестве источников рентгеновских лучей используют рентгеновские трубки с

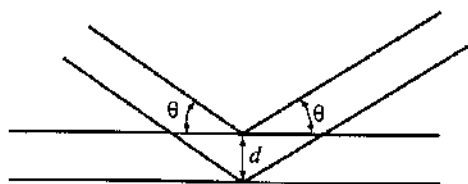


Рис. 4.20. Отражающие плоскости и направления падающей и отраженной волн при дифракции рентгеновских лучей, демонстрирующие геометрические соотношения закона Брэгга

анодами из металлов: Fe ( $\lambda = 19.4$  нм), Cu ( $\lambda = 15.4$  нм), Mo ( $\lambda = 7.1$  нм), Ag ( $\lambda = 5.6$  нм).

Если по химическому составу и методу получения катализатора можно предположить его фазовый состав, то проведение РФА заключается в сравнении экспериментальных значений  $d$  с набором табличных данных по  $d$  и интенсивностям дифракционных максимумов для предполагаемых фаз. Наиболее распространенный и постоянно пополняемый справочник – картотека ASTM (Американского общества испытания материалов).

С помощью РФА можно изучать кинетику фазовых превращений, в том числе в условиях катализа *in situ*. Для этого применяют рентгеновскую камеру малого объема, в которую постоянно вводят реагенты и из которой выводят продукты реакции с последующим анализом на газоанализаторе, например на хроматографе. Для того чтобы сохранить герметичность проточной камеры реактора, ее изготавливают из металла с бериллиевыми окнами, достаточно прозрачными для рентгеновских лучей.

Кроме определения кристаллической структуры, дифракцию рентгеновских лучей применяют также для определения среднего размера частиц  $\bar{d}$ . Для этого измеряют  $\bar{d}$  по уширению дифракционных линий согласно уравнению Шерера

$$\bar{d} = (\lambda/B_d) \cos \theta, \quad (4.83)$$

где  $B_d$  – полуширина размытой линии, выраженная как  $\Delta(2\theta)$  (в радианах). Для определения величины  $B_d$  применяют калибровку по веществу, состоящему из большого числа кристаллов правильной формы. Если уширение линий обусловлено также кристаллическими дефектами и деформацией решетки, провести анализ сложнее. Разработаны специальные методы, позволяющие разделить влияние размера частиц и их дефектности.

Для определения размера частиц величиной от 1.0 до 100 нм применяют малоугловое рассеяние рентгеновских лучей. В этом методе изучается излучение, рассеянное в пределах нескольких градусов ( $<5^\circ$ ) от первичного высококоллимированного пучка. Если образец состоит из частиц одинакового размера, интенсивность рассеяния  $I(s)$  определяют по формуле

$$\ln I(s) = \ln(N_p N_e^2) - 4\pi^2/5 - R_f^2 s^2 + \text{const}, \quad (4.84)$$

где  $s = 2\theta/\lambda$ ;  $N_p$  – число частиц в образце;  $N_e$  – число электронов, приходящихся на одну частицу;  $R_f$  – константа, известная как радиус Гинье и являющаяся мерой размера частиц. Ее можно определить из наклона прямой в координатах  $\ln I(s) - s^2$ . Однако, если размер частиц неодинаков, график

$\ln I(s) - s^2$  нелинеен. В этом случае следует провести касательные к кривой и определить вклады частиц разного размера.

Исследования показали, что скорости фазовых превращений могут изменяться в очень широком интервале времен – от малых долей секунды до часов и дней. С появлением мощных источников рентгеновского излучения – синхротронов – появилась возможность измерять быстротекающие фазовые превращения («рентгеновское кино»). Таким методом удалось измерить скорости химических процессов в твердом теле в микросекундном интервале.

**Дифракция медленных электронов.** Электронография аналогична рентгенографии, но дифракции подвергается пучок электронов высоких энергий (50–300 кэВ), что соответствует длине волны  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  нм. Методом дифракции электронов высокой энергии исследуют структуру разных минералов, в том числе слоистых силикатов, оксидов, включая оксидные пленки, белков, полимеров и т. д.

При дифракции электронов низкой энергии (10–200 эВ) или дифракции медленных электронов (ДМЭ, или LEED, – low energy electron diffraction), рис. 4.21, электроны проникают на глубину всего в 1–2 атомных слоя. По углу и интенсивности отраженных пучков можно установить строение поверхностной атомной решетки кристаллов. Согласно кинематической теории дифракции, при нормальном (вдоль оси  $z$ ) падении моноэнергетического пучка электронов с энергией  $E$  на поверхности условия дифракции электронов:

$$m_x \lambda = a_x \cos \psi_x, \quad m_y \lambda = a_y \cos \psi_y, \quad (4.85)$$

где  $m_x$  и  $m_y$  – порядки дифракции;  $\lambda = h/\sqrt{2mE}$  – длина волны электрона по Де Бройлю;  $a_x$  и  $a_y$  – постоянные решетки;  $\psi_x$  и  $\psi_y$  – углы дифракции в направлении  $x$  и  $y$ .

В методе ДМЭ наблюдение точечной дифракционной картины (рис. 4.21) указывает на наличие упорядоченной поверхности и дает прямую информацию о симметрии поверхностного слоя. Посторонние атомы на поверхности могут быть зарегистрированы, если они образуют периодическую структуру или если их появление приводит к уменьшению основных дифракционных максимумов. Отметим, что симметрия расположения поверхностных атомов не может быть выше установленной методом ДМЭ. Истинная поверхность может обладать более низкой симметрией. Такая ситуация реализуется тогда, когда поверхность содержит области (домены), которые ориентированы друг к другу согласно правилам симметрии.

Замечательным результатом применения метода ДМЭ явилось обнаружение на поверхности упорядоченных структур поверхностных атомов, ко-

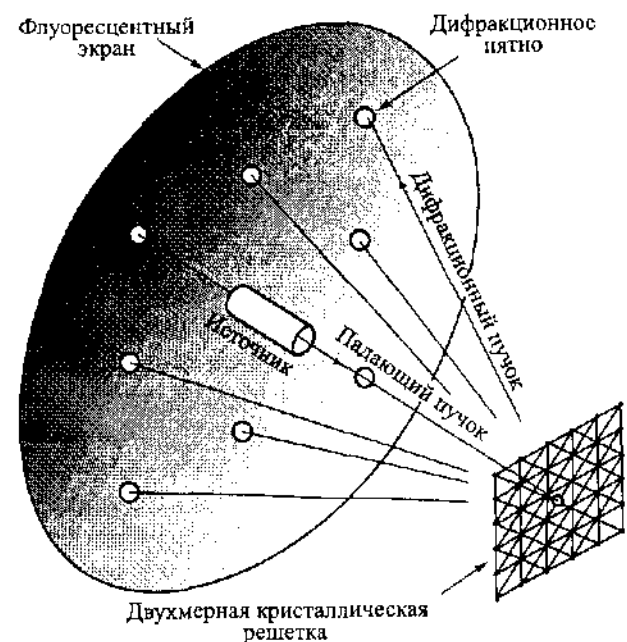


Рис. 4.21. Схема метода дифракции медленных электронов

торые могут соответствовать, а могут и не соответствовать структуре объема кристаллической решетки. При этом часто происходит реконструкция поверхности (Г. А. Соморджай и др.). Так, внутри объема кристаллической структуры золота плоскость (100) имеет квадратичную структуру, а на поверхности грань (100) имеет гексагональную структуру. Кристаллический кремний в объеме имеет алмазоподобную тетрагональную структуру, а на поверхности кремния может наблюдаться сверхструктура  $(7 \times 7)$  с очень большим периодом решетки. Наиболее часто на поверхности граней монокристаллов образуются низкоиндексные грани: кубическая (100), октаэдрическая (111) и грань ромбического додекаэдра (110), обладающие наименьшей поверхностной энергией. Обозначения (100), (111), (110) и т. д. понятны из рис. 4.22.

Адсорбция газов на металлах во многих случаях, особенно при низких температурах, происходит не статистически, не по закону Ленгмюра, а с образованием упорядоченных адсорбционных слоев. Например, образование структуры  $(2 \times 2)$  на кубической грани (100) означает, что в такой структуре заполнена  $1/4$  адсорбционных центров; каждая адсорбированная частица окружена четырьмя свободными центрами.

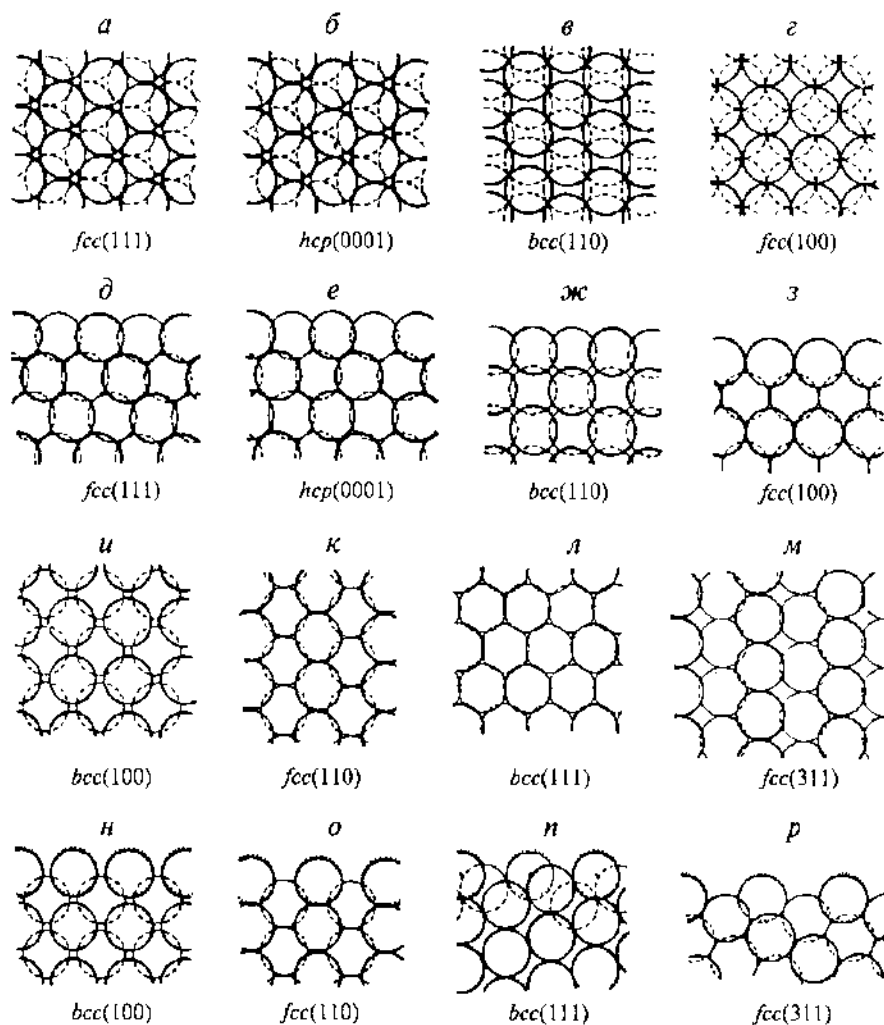
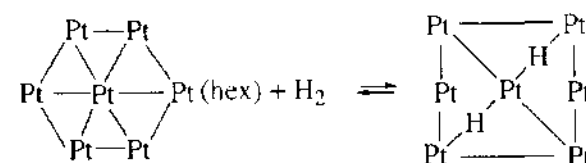


Рис. 4.22. Идеальные поверхности с малыми индексами для кубического кристалла с границентрированной (*fcc*), объемноцентрированной (*bcc*) решетками и гексагональной плотной упаковки (*hcp*)

Вид сверху: *a–г* и *и–л*, вид сбоку: *д–з* и *н–р*. Штрихами указаны атомы, принадлежащие следующему слою

**Двухмерные фазовые превращения в адсорбции и катализе.** Для понимания механизма адсорбции и катализа интерес представляют двухмерные фазовые превращения, происходящие при адсорбции, на поверхности кубической грани платины. Простая кубическая грань Pt(100) со структурой (1 × 1) является неравновесной и может быть получена лишь специальными методами, в равновесных условиях на поверхности чистой Pt существу-

ет гексагональная структура Pt-(100)-hex. Оказалось, что эти структуры – неравновесная (1 × 1) и равновесная hex – обладают резко различными хемосорбционными свойствами. На равновесной структуре hex при комнатной температуре почти не хемосорбируются ни H<sub>2</sub>, ни O<sub>2</sub>, ни CO, а на структуре (1 × 1) хемосорбция протекает почти мгновенно – коэффициент прилипания *s<sub>0</sub>* на ней по меньшей мере в 10<sup>3</sup> раз больше, чем на структуре hex. Адсорбция H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> или CO на грани (100)-hex-Pt при повышенной температуре сопровождается перестройкой поверхности Pt: после адсорбции образуется структура (1 × 1). Рассмотрение геометрии атомных сдвигов при такой адсорбции (и десорбции) приводит к выводу о том, что при этой перестройке



(двухмерное фазовое превращение) реальные перемещения атомов очень невелики – меньше 0,01 нм.

Изучение окисления CO на металлах (Pt, Pd) методом ДМЭ показало, что при адсорбции CO или O<sub>2</sub> при низких заполнениях  $\theta$  сначала образуются изолированные островки адсорбированных фаз CO и O (атомарный кислород); при росте  $\theta$  эти островки начинают граничить друг с другом; наконец при больших  $\theta$  образуются смешанные островки CO + O. Каталитическое окисление CO может протекать на межфазной границе островков CO и O или внутри смешанной фазы CO + O. Эти структуры рассмотрены нами подробнее в разд. 9.5.

Анализ зависимостей интенсивности дифрагированного пучка от энергии падающих электронов  $I(E)$  и от угла падения  $I(\psi)$  позволяет определить расположение атомов поверхности по отношению к объему кристаллической решетки, а также амплитуды колебаний поверхностных атомов ( $\chi_s^2$ ). Оказалось, что приповерхностные слои во многих случаях сжаты по отношению к объему. Расстояние между первым и вторым слоем может быть на 10% меньше, чем в более глубоких слоях объема. На величину средней амплитуды  $\langle \chi_s^2 \rangle$  сильно влияет природа химической связи. Постоянные связи для поверхностных атомов могут быть на 25–30% ниже, чем для объемных.

Ценную информацию о средних амплитудах колебаний поверхностных атомов дают исследования температурных зависимостей ДМЭ. В преобладание многократного отражения интенсивность дифрагированного пучка  $I_{ski}$  определяется фактором Дебая–Уоллера

$$I_{hkl} = A \exp[-B \langle \chi_s^2 \rangle], \quad (4.86)$$

где  $A$  и  $B$  находят из условий эксперимента. В приближении гармонического осциллятора при температуре выше температуры Дебая ( $\theta_D$ )

$$\langle \chi_s^2 \rangle = 3h^2T/mk\theta_D^2, \quad (4.87)$$

где  $m$  – масса атома.

Измеряя температурную зависимость  $I(T)$ , согласно уравнениям (4.86) и (4.87), можно вычислить  $\langle \chi_s^2 \rangle$  и  $\theta_D^2$  для поверхностных атомов, ответственных за дифракционную картину. Подобные измерения, проведенные для ряда металлов, показали, что нормальные коэффициенты амплитуд  $\langle \chi_s^2 \rangle$  в 2 раза выше, чем для амплитуд  $\langle \chi_v^2 \rangle$ . Соответственно отношение дебаевских температур для поверхности и объема  $\theta_D^s/\theta_D^v = 1/2$ . Увеличенные частоты колебания поверхностных атомов влияют на величину поверхностной диффузии и самодиффузии.

Точность метода ДМЭ при определении длин связей в направлении, параллельном поверхности, обычно от 0.005 до 0.02 нм, что составляет 2–10% от длины связи. В направлении, перпендикулярном поверхности, точность равна ~0.01 нм. Для сравнения: амплитуда колебаний атомов поверхности при комнатной температуре – величина того же порядка, ~0.01 нм. Осложняющим фактором при применении метода ДМЭ является зарядение поверхности и возможное разрушение поверхностного слоя под действием электронного пучка.

**Электронная микроскопия.** Структуру поверхности с ее прямым изображением на уровне, приближающемся к атомному, удобно изучать с помощью электронного микроскопа. В просвечивающих электронных микроскопах (ТЕМ – transmission electron microscope) пучок электронов с энергией от 1 до 5 МэВ проходит сквозь объект в виде тонкой пленки, фольги, срезов и т. п. толщиной от 1 до 10 мкм. Порошки катализаторов можно изучать, нанося их предварительно на тонкую прозрачную пленку. Массивные образцы можно исследовать методом ТЕМ, нанося на их поверхность полимерную пленку (реплика) и затем, после снятия ее с поверхности, декорируя ее путем напыления на такую реплику металла. В лучших электронных микроскопах достигается разрешение 0.1 нм, т. е. видны отдельные атомы и атомные дефекты кристаллической структуры.

Для изучения массивных образцов толщиной более 1 мкм используется растровый электронный микроскоп (РЭМ), в котором высокосфокусированный электронный пучок поступает на поверхность под углом. Пространственное разрешение здесь ниже – ~10 нм. Оно определяется размером пятна сфокусированного электронного пучка. Большое применение нашли электронные микроскопы с компьютерным анализом элементарного

состава на базе спектрометра характеристических потерь электронов HREELS (см. разд. 3.9).

Электронную микроскопию применяют для изучения катализаторов начиная с 1940-х годов (С.З. Рогинский, И.Л. Туркевич). С ее помощью был сделан ряд интересных открытий. Было показано, например, что в условиях катализа происходит перестройка поверхности катализаторов – каталитическая коррозия. При окислении СО или Н<sub>2</sub> на первоначально гладкой поверхности Pt появляются террасы, ребра и вершины монокристалликов Pt, что объясняется расходом энергии экзотермической реакции на рекристаллизацию. Использование электронного микроскопа непосредственно для изучения каталитической реакции *in situ* затруднено из-за эффектов разрушения поверхностного слоя под действием электронного пучка.

Недостатком метода ТЭМ с точки зрения применимости его к катализу является необходимость высокого вакуума в пространстве между источником электронов и образцов. Ввод газа в это пространство сильно ухудшает разрешение. Больших успехов удалось добиться в 1999–2001 гг. специалистам группы П. Гэй в фирме «Дюпон». Они разработали специальную конструкцию электронного микроскопа, являющегося одновременно каталитическим реактором. В нем удалось добиться атомного разрешения (~0.2 нм) при температуре до 1000 °С и исследовать каталитическую реакцию *in situ* при давлении в несколько торр.

**Сканирующая туннельная микроскопия.** Большой скачок в изучении атомной структуры поверхности был сделан после изобретения в 1982 г. Г. Биннигом и Г. Рорером (Нобелевская премия 1986 г.) сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

Метод СТМ основан на сканировании металлического острия (на конце острия 1–3 атома металла) над геометрической поверхностью образца  $S$  на расстоянии  $z = 0.3 \div 1.0$  нм (рис 4.23). Такое расстояние достаточно мало и позволяет туннелирование электронов через контакт, т. е. протекание туннельного тока  $j = 1 \div 10$  нА между острием и образцом при разности потенциалов  $V$  от нескольких милливольт до нескольких вольт (в зависимости от материала электродов и целей исследования). При этом цепь обратной связи поддерживает значение  $j$  постоянным, соответственно изменяя  $z$ . Синхронная со сканированием запись сигнала обратной связи  $V_z$  представляет собой увеличенную запись профиля поверхности постоянного туннельного тока  $j(x, y)$ . Она совпадает с поверхностью образца  $S$ , если высота потенциального барьера (работа выхода) электронов  $\phi$  одинакова по всей поверхности  $S$ , поскольку

$$j = j_0 \exp(-A_z \phi^{1/2}), \quad (4.88)$$

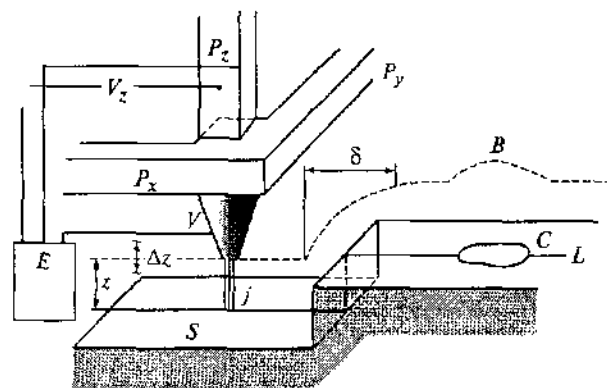


Рис. 4.23. Схема сканирующего туннельного микроскопа

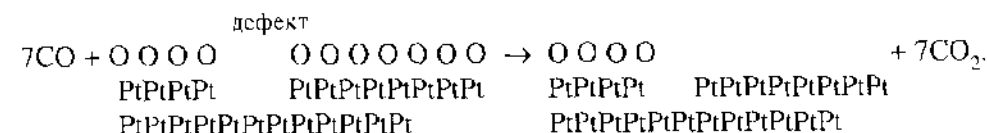
$V_z$  – направление обратной связи, регулирующей расстояние  $z$  от острия до поверхности;  $\text{итрихи}$  траектория острия, зависящая от регистрирующей системы при его движении над линией  $L$ ;  $\delta$  – сглаженная запись ступеньки,  $B$  – запись участка  $C$  с повышенной работой выхода;  $\Delta z$  – модуляция  $z$  для определения работы выхода;  $P_x, P_y, P_z$  – пьезоэлектрические пластины, закрепленные на штативе прибора и двигающие острие;  $S$  – поверхность образца;  $E$  – устройство для компенсации напряжения;  $V$  – разность потенциалов между острием и поверхностью;  $j$  – сила туннельного тока

где  $A \approx 10 \text{ нм}^{-1} (\text{эВ})^{1/2}$ . В этом случае распределение  $\phi(x, y)$  можно получить путем модуляции расстояния на более высокой частоте и измерения возникающей при этом модуляции  $j$ , амплитуда которой пропорциональна  $\phi^{1/2} = \ln(\partial j / \partial z)$ . Таким образом, в результате сканирования острия над исследуемым участком поверхности получают одновременно ее профиль  $S(x, y)$  и распределение работы выхода  $\phi(x, y)$ . Малые перемещения острия достигаются с помощью специальных пьезоэлектрических пластин.

Размер сканируемого участка поверхности составляет от нескольких десятых нанометров до десятков микрометров. Разрешающая способность микроскопа параллельно поверхности (по  $x, y$ ) достигает атомного разрешения  $\sim 0.1 \text{ нм}$ , а перпендикулярно поверхности (по оси  $z$ ) –  $0.001 \text{ нм}$ . Большим преимуществом СТМ является то, что, в отличие от обычного электронного микроскопа, прибор может работать в вакууме, в газе и даже в жидкости, потому что  $z$  имеет величину порядка межатомных расстояний. Очень малая величина  $j$  и низкая энергия туннелирующих электронов исключают опасность повреждения образца током. Длительность записи одного кадра от  $\sim 0.03 \text{ с}$  до 30 мин.

Применение сканирующей туннельной микроскопии в катализе имеет, таким образом, преимущества в возможности использования этого метода *in situ* и прямого наблюдения атомной структуры активных центров на поверхности, которая связана не только с регулярными структурами, как в методе ДМЭ. Его применение уже дало новые сведения о природе элемен-

тарных каталитических актов. Оказалось, например, что при окислении  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и других молекул на грани (110) Pt, Rh, Pd и прочих металлов сначала образуются упорядоченные ряды адсорбированных атомов кислорода, параллельных друг другу. Реакция окисления  $\text{CO}$  начинается с взаимодействия атома  $\text{O}$ , находящегося вблизи дефекта. Таким дефектом может быть атом  $\text{O}$ , адсорбированный у краевого атома металла. После взаимодействия с ним (иницирование молекулы  $\text{CO}$ ) реакция быстро протекает по данному ряду (см. разд. 4.5):



Соседний ряд при этом остается незатронутым. Затем на аналогичном дефекте инициируется следующая цепь окисления и вновь реакция быстро «прокатывается» по следующему ряду и т.д. Таким образом, реакция не протекает по закону действующих поверхностей (по Ленгмюру). Недавно аналогичный механизм окисления был обнаружен по СТМ и на грани (111) Pt и Pd. Хотя грань (111) не имеет ориентации в виде рядов, как грань (110), при адсорбции  $\text{O}_2$  появляются зигзагообразные ряды, а на них протекает затем каталитическая реакция.

В работе Ф.И. Далидчика и других в Институте химической физики РАН было предложено использовать сканирующую туннельную микроскопию для регистрации колебательных спектров индивидуальных адсорбированных молекул. В спектроскопическом варианте СТМ следует применять напряжение  $V$  выше работы выхода электрона твердого тела  $\phi$  ( $\sim 5\text{--}6 \text{ эВ}$ ). В заданных точках поверхности измеряют зависимость туннельного тока  $j$  или его производных  $dj/dV$  от  $V$  при фиксированном расстоянии  $z$  или зависимость  $z$  от  $V$  при фиксированном токе  $j$ . Энергетическая диаграмма СТМ, работающего в таком автоэмиссионном режиме, показана на рис. 4.24. Между поверхностью и острием образуются резонансы, стоячие поверхностные волны, на которых протуннелировавший электрон задерживается на некоторое время и попадает в образец лишь после многократных отражений от барьера и поверхности, напоминая наномасштабный резонатор.

При наличии подобных резонансов вместо плавной зависимости  $j(V)$  наблюдается кривая с несколькими минимумами (рис. 4.25). Было показано, что эти минимумы соответствуют колебательным уровням той единичной молекулы, которая была адсорбирована против острия. Была изучена адсорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ -групп и  $\text{O}_2$  на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Доказательством того, что минимумы, найденные на кривой  $j(V)$ , действительно, принад-

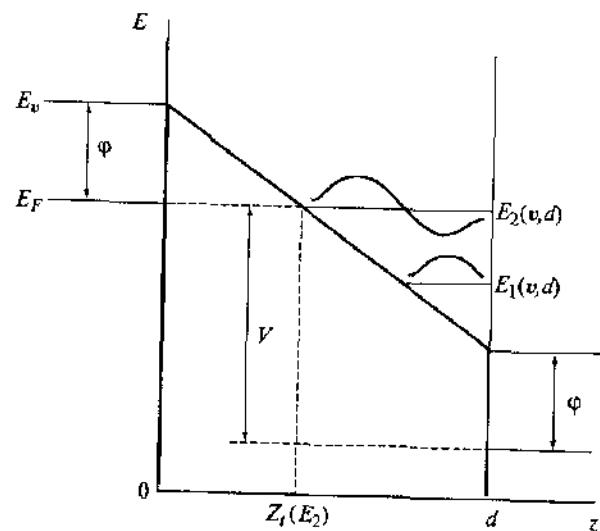


Рис. 4.24. Энергетическая диаграмма СТМ, работающего в автоэмиссионном режиме ( $V < \phi$ )

Полярность образца – положительная;  $E_v$  – вакуумный уровень острого;  $E_F$  – уровень Ферми;  $V$  – напряжение;  $\phi$  – работа выхода;  $d$  – расстояние между острием и поверхностью;  $E_n(v, d)$  – энергетические уровни полевых резонансов,  $n$  – номер резонанса;  $Z_1(E_2)$  – классическая точка поворота при энергии  $E_2$

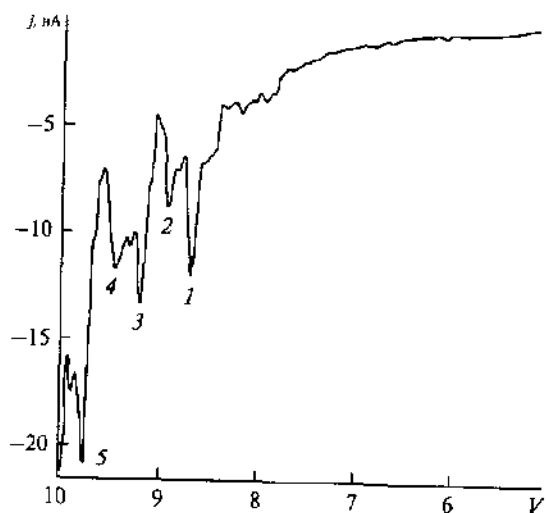


Рис. 4.25. Колебательный спектр (автоэмиссионные СТМ-резонансы) для индивидуальной молекулы воды, адсорбированной на поверхности  $\text{TiO}_2$

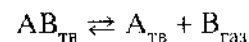
Минимумы 1–5 соответствуют разностям колебательных уровней:  $\omega_1 = V_3 - V_1$ ,  $\omega_2 = V_2 - V_1$ ,  $\omega_3 = V_5 - V_1$ ,  $\omega_4 = V_4 - V_1$

лежат колебательным спектрам адсорбированной воды, было обнаружение соответствующих изотопных сдвигов при замене  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$ .

Большим преимуществом новой туннельной колебательной спектроскопии является отсутствие спектральных запретов, подобных тем, что существуют в ИК- и рамановской спектроскопии. Все колебательные переходы можно обнаружить, включая обертоны и составные колебания, а в случае адсорбированных молекул – также и колебания молекулы относительно адсорбента как целого. На примере адсорбции  $\text{O}_2$  на  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  была доказана также возможность наблюдения на поверхности методом СТМ изолированных спинов (в данном случае в виде  $\text{O}_2^-$ ).

**О возможности фазовых превращений при стационарном катализе.** Выше рассмотрен ряд примеров, в которых было экспериментально доказано, что в условиях катализа протекают разнообразные двух- и трехмерные фазовые превращения. Однако возможны ли такие превращения в стационарном катализе? Может ли фазовое превращение, например окисление или восстановление катализатора, являться стадией в стационарном каталитическом процессе?

Еще Ленгмюр рассмотрел кинетические и термодинамические аспекты образования и разложения твердых фаз



на примере разложения карбоната кальция  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ . При равенстве скоростей прямой и обратной реакций получается уравнение

$$k\theta_1 = p_B\theta_2, \quad (4.89)$$

где  $p_B$  – парциальное давление фазы В,  $k$  – константа,  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – степени заполнения поверхности соответствующих твердых фаз. Но в соответствии с правилом фаз в равновесии должна находиться только одна твердая фаза. При термодинамическом равновесии  $p_B$  не зависит от соотношения количеств АВ и А, а определяется только температурой. Равенство скоростей прямой и обратной реакций достигается, по Ленгмюру, если предположить протекание реакции на границе раздела фаз.

С физической точки зрения образование А в виде отдельной фазы обусловлено тем, что отрыв молекулы В ослабляет связь соседних молекул В с поверхностью исходной фазы. Образуется зародыш фазы А, который может расти. Если ослабления связи не происходит (или связь упрочняется), то отрываются молекулы В, удаленные от первоначально образованного дефекта. Тогда образуется не отдельная фаза, а твердый раствор А и АВ.

К. Вагнер и К. Хауффе рассмотрели с кинетической точки зрения вопрос о возможности сосуществования двух фаз в стационарно работающем катализаторе на примере окисления СО. Если процесс идет по окисли-



тельно-восстановительной схеме, можно представить, что кислород окисляет восстановленную фазу (металл) со скоростью  $k_1 p_{O_2}$ , а CO восстанавливает оксид со скоростью  $k_2 p_{CO}$ . Однако, когда  $k_2 p_{CO} > k_1 p_{O_2}$ , реакция будет протекать на поверхности металла. Если же  $k_2 p_{CO} < k_1 p_{O_2}$ , реакция будет протекать на поверхности оксида. Если бы скорости случайно оказались равны, то уже в результате того изменения концентраций, к которому приводит само протекание реакции, равенство  $k_2 p_{CO} = k_1 p_{O_2}$  должно нарушиться. Но в случае неравенства скоростей образования этих фаз граница раздела фаз должна перемещаться в ту или в другую сторону. Перемещение этой границы не изменяет соотношения между скоростями промежуточных реакций и должно продолжаться до исчезновения одной из фаз. На этом основании делается вывод, что стационарно работающий катализатор должен состоять из одной фазы. В одной области температур

$$r_1 = k'_0 \exp(-E_1/RT) p_{O_2} > k''_0 \exp(-E_2/RT) p_{CO} = r_2, \quad (4.90)$$

а в другой области температур  $r_2 > r_1$ . Температура, при которой  $r_2 = r_1$ , определится значением

$$T = (E_1 - E_2) R \ln(k'_0 p_{O_2} / k''_0 p_{CO}), \quad (4.91)$$

т.е. переход из окисленной в восстановленную фазу при стационарном катализе произойдет при одной температуре. Одна фаза устойчива при низких температурах, а вторая – при высоких.

Дальнейшее развитие работ по катализу показало, что вывод Ленгмюра о протекании в двухфазной системе взаимодействия на границе раздела фаз или вблизи от нее правилен. Последующие же работы о необходимости существования однофазной системы в условиях окисления и восстановления катализатора являются неправильными, ибо исходят из представления о равновесном состоянии катализатора в условиях катализа. В действительности катализатор в условиях катализа находится в неравновесном состоянии. После восстановления и окисления катализатора в условиях катализа обычно сосуществует несколько фаз.

Многокомпонентные катализаторы в большинстве случаев всегда являются многофазными системами. Если в случае двухкомпонентной системы в определенных пределах могут действовать ограничения на двухфазность с позиции правила фаз, то для многофазных систем такие ограничения вообще отсутствуют. Как будет показано далее, многофазность во многих случаях имеет принципиальное значение для создания активных и селективных катализаторов.

## Глава 5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

### 5.1. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПРОМЫШЛЕННОМУ КАТАЛИЗАТОРУ

В главах 1–4 нами рассмотрены теоретические вопросы адсорбции и катализа, термодинамика и кинетика адсорбции, формальная кинетика каталитических процессов, кинетика элементарных актов. Перейдем к более практическим проблемам. Одна из них – как приготовить максимально активный, селективный и стабильный катализатор.

К промышленному катализатору предъявляют следующие требования.

1. Катализатор должен быть высокоактивным. Производительность катализатора для многотоннажных процессов обычно должна быть выше 20 г/л·ч, в противном случае потребовались бы аппараты слишком большого объема или в слишком большом количестве. Наряду с химическим составом для активного катализатора необходимы высокая удельная поверхность и оптимальная пористая структура.

2. Катализатор должен быть высокоселективным. В противном случае возрастают расходы на очистку и выделение конечных продуктов. Желательна 100%-я селективность, но она труднодостижима. Заметим, что для получения высокоселективного катализатора высокая удельная поверхность необязательна. Требуемая величина селективности для разных процессов различна; она определяется экономическими соображениями исходя из доли стоимости сырья в цене конечного продукта.

3. Катализатор должен обладать достаточной устойчивостью к отравлению каталитическими ядами. В том числе желательно минимизировать отложение кокса на поверхности катализатора в органических реакциях, максимально удлинить период работы катализатора до регенерации.

4. Катализатор не должен быть чересчур чувствительным к перегревам в экзотермических реакциях. Важно, чтобы перегрев на 50–100 °С выше регламентированной температуры процесса не приводил к необратимой потере активности.

5. Приготовление катализатора должно быть хорошо воспроизводимым. По составу и структуре вся масса катализатора и каждая гранула в отдельности, должны быть однородными.

6. Катализатор должен быть механически прочным. Таблетки не должны раздавливаться под тяжестью слоя катализатора и разрушаться при свободном падении с высоты, несколько превышающей высоту контактного аппарата. При точечном характере нагрузки на зерно в высоком контактном слое последняя может достигать значительных величин и носить, скорее, раскалывающий, чем раздавливающий характер.

7. Катализатор должен иметь высокую механическую прочность на истирание. Особенно высокие требования к прочности на истирание предъявляются к катализатору, работающему в условиях подвижного слоя с циркуляцией или в кипящем слое.

8. Катализатор не должен терять активность, селективность или механическую прочность под влиянием процессов, протекающих на его поверхности.

9. Продолжительность работы катализатора, независимо от причин, ее определяющих, не должна быть слишком малой. При нормальной промышленной эксплуатации катализатор не должен перегружаться чаще, чем один раз в месяц.

10. Желательно, чтобы технологии приготовления и производства катализаторов были не слишком сложными. В их производстве желательно использовать чистые материалы. Примеси в исходном сырье, в том числе примеси в технологической воде, могут сильно уменьшить активность и селективность. В ряде катализаторных производств используют очищенную или даже дистиллированную воду.

11. Стоимость катализатора обычно составляет несколько процентов от стоимости продукта. В некоторых случаях, например для катализаторов из драгоценных металлов или другого дефицитного сырья, вопрос уменьшения стоимости является одним из наиболее важных.

## 5.2. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ

**Требования к пористости и удельной поверхности катализаторов.** Выше было упомянуто о том, что многие из катализаторов являются пористыми твердыми телами и имеют высокоразвитую поверхность. В разд. 2.4 приведена классификация твердых тел по типу их пористости. Требования к пористости и удельной поверхности катализаторов различны для разных каталитических реакций.

Очень быстрые высокотемпературные реакции проводят на непористых катализаторах с малой удельной поверхностью. Таковы платиновые сетки для окисления аммиака или блочные катализаторы для очистки выхлопных газов автомобилей. Широкопористые катализаторы, удельная поверхность которых обычно невелика, используют для быстрых реакций с

участием крупных молекул, например для полимеризации этилена и пропилена и алкилирования бензола на гетерополикислотном катализаторе, нанесенном на силикагель. Скорость таких реакций растет с ростом среднего диаметра пор силикагеля. Для таких процессов подходят катализаторы и носители с удельной поверхностью в несколько десятков  $\text{м}^2/\text{г}$  и с диаметром пор от 6 до 10 нм.

Особенно чувствительны к характеру пористости реакции неполного (парциального) каталитического окисления органических соединений. В этом случае скорости реакций, как правило, велики, а целевые продукты неустойчивы в условиях реакции и могут доокисляться до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Это приводит к уменьшению селективности в условиях внутридиффузионного торможения в порах. Наилучшие катализаторы парциального окисления обычно бывают малопористыми. Удельные поверхности таких катализаторов, как висмут-молибденовый в окислении пропилена в акролеин или ванадий-фосфорный в окислении бутана в малеиновый ангидрид, составляют несколько  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Высокой удельной поверхностью обладает оксид алюминия, особенно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющий поверхность от 100 до 300  $\text{м}^2/\text{г}$  и радиус пор от 2 до 8 нм. Его применяют для более медленных и менее избирательных реакций, таких, как дегидратация спиртов. Оксид алюминия широко используют также как носитель для Pt и других металлов в каталитическом риформинге, гидрировании и дегидрировании. Меньше используют в качестве носителей силикагель с удельной поверхностью ( $s$ ) 300–500  $\text{м}^2/\text{г}$  и радиусом пор ( $r$ ) 3–12 нм, а также активированный уголь с величиной  $s$  от 500 до 1200  $\text{м}^2/\text{г}$  и радиусом пор от 0,8 до 2 нм.

**Моно- и полидисперсные структуры.** Монодисперсными являются глобулярные структуры, построенные из частиц одинакового размера и одинаковой формы. Таких идеальных структур практически не бывает, и в реальных катализаторах наблюдается распределение различных пор по радиусу (о методах его определения см. в разд. 2.4). Всегда имеются некоторый диапазон размеров глобул и соответствующий диапазон размеров пор.

Чтобы увеличить использование внутренней поверхности полезно применять бидисперсные катализаторы, в которых транспорт реагентов и продуктов реакции в основном осуществляется через крупные поры. Зерно такого катализатора состоит из глобул радиусом  $r_1$ , которые, в свою очередь, состоят из частиц радиусом  $r_2$ , причем  $r_1 > r_2$ . Размер крупных пор – транспортных каналов – должен превышать длину свободного пробега молекул, диффундирующих в глубь зерна, т.е. диффузия по этим порам должна быть максимально интенсивной и протекать в молекулярной, а не в кнудсенсовской области. Узкие поры в глобулах создают большую удельную поверхность, необходимую для каталитической активности.

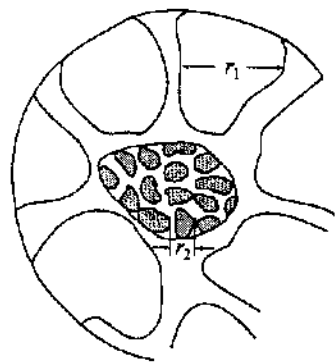


Рис. 5.1. Бидисперсная глобулярная структура катализатора

При окислении нафталина во фталевый ангидрид на калий-ванадиевом катализаторе  $K-V_2O_5/SiO_2$  бидисперсная структура создается в результате склеивания в единую гранулу мелких частиц носителя – крупнопористого силикагеля, получающихся в процессе осаждения из силиката калия в щелочной среде при энергичном перемешивании. Роль транспортных пор здесь выполняют промежутки между склеенными частицами силикагеля (рис. 5.1). На кривых распределения пор по радиусу в этом случае существуют два резко различных максимума.

В полидисперсных структурах катализаторов наблюдается непрерывный спектр размеров пор. Однако большая их часть группируется обычно вокруг какого-либо наиболее вероятного радиуса, который принимают за основную количественную характеристику пористой структуры. Оптимальный радиус пор обеспечивает наивысшую скорость реакции. Смещение в сторону меньших размеров пор приводит к увеличению их числа и поверхности, но одновременно повышается возможность перехода во внутридиффузионную область, где резко уменьшается степень использования поверхности и соответственно падает скорость реакции. Смещение в сторону больших размеров пор увеличивает степень использования поверхности, но активность снижается из-за уменьшения удельной поверхности.

На рис. 5.2 представлена зависимость скорости процесса от радиуса пор для моно- и полидисперсного катализаторов. Если диффузия реагентов осуществляется через транспортные поры, скорость реакции на полидисперсном катализаторе проходит через максимум при  $r_{\text{max}}$ , а границы кинетической области значительно расширены.

Примером катализаторов с полидисперсной структурой являются железные катализаторы синтеза аммиака, алюмосиликатные катализаторы крекинга, нанесенные ванадий-оксидные катализаторы окисления  $SO_2$  в  $SO_3$ . Например, при окислении  $SO_2$  в  $SO_3$  оптимальным считается диаметр пор катализатора  $\sim 100$  нм.

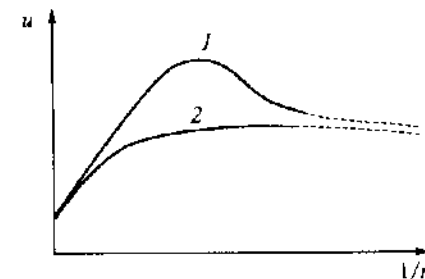


Рис. 5.2. Зависимость скорости процесса ( $u$ ) от наиболее вероятного радиуса пор ( $r$ ) на полидисперсном (1) и монодисперсном (2) катализаторах

**Оптимальная пористая структура.** Оптимальная пористая структура зависит от удельной каталитической активности, кинетики процесса и технологических особенностей его осуществления. При малой удельной активности наиболее выгодна минимально допустимая условиями диффузии монодисперсная тонкопористая структура. При большой удельной активности оптимальной может быть или однородно пористая структура с порами, близкими по размерам к длине свободного пробега ( $\lambda$ ), или неоднородная структура из крупных пор, к стенкам которых примыкают короткие тонкие поры (бидисперсная структура). В крупных порах осуществляется молекулярная диффузия, за счет чего возрастает скорость переноса вещества.

Оптимальной пористой структуре для простых реакций соответствует максимальная активность единицы объема катализатора. В сложных реакциях должна быть максимальная активность единицы объема катализатора при условии, что селективность будет не ниже заданной. Поскольку степень использования внутренней поверхности зависит от температуры, концентрации  $c_s$  у поверхности и размера зерна  $L$ , от этих условий будет зависеть и оптимальная пористая структура.

Рассмотрим пористость глобулярных структур, следуя М.Г. Слинько, В.С. Бескову и О.А. Малиновской. Активность ( $K$ ) единицы объема катализатора зависит от активности единицы поверхности ( $k_{уд}$ ), удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и доступности поверхности, которая характеризуется степенью использования внутренней поверхности ( $\eta$ )

$$K = k_{уд} S_{уд} \eta. \quad (5.1)$$

Для катализатора заданного химического состава максимум активности отвечает максимуму произведения  $S_{уд} \eta$ . Пористая структура, соответствующая этому условию, является оптимальной.

Степень использования внутренней поверхности ( $\eta$ ) зависит от удельной активности ( $k_{уд}$ ), эффективного коэффициента диффузии ( $D^*$ ), размера ( $L$ ) и формы зерен и определяется критериями Зельдовича (3.97) или Тиле (3.100), рассмотренными нами в разд. 3.6.

герий Тиле ( $h$ ) может быть записан в виде:

$$V_3 / (S_3) \sqrt{r / c_s D^*}, \quad (5.2)$$

где  $S_3$  – объем и поверхность зерна катализатора соответственно;  $r$  – константа скорости реакции при концентрации  $c_s$ ;  $c_s$  – концентрация у поверхности

видно, что величина  $\eta$  растет с уменьшением параметра Тиле  $h$ . Если  $h < 0.5$ , степень использования внутренней поверхности  $\eta$  близка к единице (кинетическая область), а если  $h > 3$ , то  $\eta$  близка к нулю (диффузионная область).

Для того чтобы получить максимум активности, необходимо подобрать размер частиц, для которых реализуется кинетическая область. Это достигается при высоком значении  $r/c_s$ , равное  $10^2 \text{ с}^{-1}$ , и низкое значение  $r^3 \text{ см}^2/\text{с}$ . Тогда для шарообразных глобул кинетическая область реализуется, если

$$S_3 \leq 0.5 / \sqrt{10^2 / 10^{-3}} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ см} \approx 180 \text{ мкм}. \quad (5.3)$$

Таким образом, для частиц диаметром меньше 100 мкм в большинстве случаев реализуется кинетическая область и внутренняя поверхность используется полностью.

Для того чтобы размер макроглобул катализатора бидисперсной структуры не должен быть больше 300 мкм. Такой размер обеспечивает полное использование внутренней поверхности макроглобул и создание макропор для диффузии реагентов от наружной поверхности зерна к поверхности макроглобул. В этом случае бидисперсную структуру можно рассматривать как пористую с удельной активностью  $k_{уд,а}$ , отнесенной к внешней поверхности макроглобул

$$k_{уд,а} = k_{уд} \frac{S_{общ}}{S_{макро}} = k_{уд} \frac{R_a(1-\epsilon)}{R_i(1-\epsilon_i)}, \quad (5.4)$$

где  $R_a$  – радиус макропор,  $R_i$  – радиус микропор,  $\epsilon$  – общая пористость (отношение объема пор к объему зерна),  $\epsilon_i$  – объем микропор.

Максимальная кинетическая активность бидисперсной структуры

$$= k_{уд,а} S_{уд,а} \eta_a, \quad (5.5)$$

где  $\eta_a$  – степень использования макроповерхности, зависящая от критерия Тиле ( $h$ ) для макропор. Подставляя значения (5.4) и (5.1) в выражение (5.5),

получаем

$$K_6 = k_{уд} \frac{3(1-\epsilon)}{R_i} \eta_a. \quad (5.6)$$

Если  $h < 0.5$  (кинетическая область), то  $\eta_a \approx 1$ . В этом случае  $K_6$  отвечает максимальным возможным значениям  $\epsilon$  и  $R_i$ , т.е. монодисперсной структуре с минимальным размером первичных гранул в плотной упаковке.

Если  $h > 3$  (диффузионная область), то можно принять  $\eta_a \approx 1/h$  и

$$K_6 = \frac{S_3}{V_3} \sqrt{\frac{3(1-\epsilon) D^* k_{уд}}{R_i}}. \quad (5.7)$$

Выражая эффективный коэффициент диффузии  $D^*$  в макропорах через молекулярный коэффициент диффузии  $D_0$ , находим

$$D^* = D_0 (1/p) (T/273)^{1.5} \Pi_{6,а}, \quad (5.8)$$

где  $\Pi_{6,а}$  – коэффициент проницаемости, пропорциональный пористости макропор ( $\epsilon$ ) и обратно пропорциональный коэффициентам извилистости ( $\zeta \approx 1.4+2$ ) и шероховатости ( $\xi \approx 0.3+0.5$ ).

Подставив выражение (5.8) в уравнение (5.7), получим

$$K_6 = \frac{S_3}{V_3} \sqrt{\frac{3(1-\epsilon) D_0 k_{уд}}{R_i p} \left(\frac{T}{273}\right)^{1.5} \Pi_{6,а}}. \quad (5.9)$$

Максимальное значение активности катализаторов бидисперсной структуры для данного размера зерна отвечает минимально допустимому размеру микроглобул  $R_i$  и максимальному значению произведения  $(1-\epsilon)\Pi_{6,а}$ , т.е. соответствует максимуму произведения  $(1-\epsilon)\epsilon_a$  или  $(1-\epsilon_i)(1-\epsilon_i)\epsilon_a$ , где  $\epsilon_i$  – объем микропор, а  $\epsilon_a$  – объем макропор. Максимум этого выражения достигается при  $\epsilon_i \rightarrow 0$  и  $\epsilon_a = 0.5$ . Поскольку  $R_i$  и  $\epsilon_i$  связаны между собой, то максимум бидисперсной активности достигается при минимальном  $\epsilon_i$  (для глобул одинакового размера этому условию отвечает упаковка с координационным числом 12) и  $\epsilon_a$ , близком к 0.5.

Активность катализатора с монодисперсной структурой во внутридиффузионной области

$$K_m = \frac{S_3}{V_3} \sqrt{\frac{3(1-\epsilon)}{R_i} D_0 k_{уд}}, \quad (5.10)$$

где  $D_K^*$  – коэффициент кнудсеновской диффузии,  $D_K^* = D_K \Pi_i$  и

$$D_K = \frac{8}{3} \cdot \frac{\epsilon R}{3(1-\epsilon)} \sqrt{\frac{2RT}{\Pi M}} \quad (5.11)$$

Отсюда следует, что

$$K_M = \frac{S_2}{V_3} \sqrt{\frac{k_{\text{вн}} \epsilon \Pi}{3}} \sqrt{\frac{2RT}{\Pi M}}, \quad (5.12)$$

где  $\Pi$  – коэффициент проницаемости.

Из уравнения (5.12) видно, что в монодисперсной структуре с микропорами, в которых транспорт вещества осуществляется кнудсеновской диффузией, наблюдаемая активность не зависит от радиуса пор, так как увеличение поверхности, обратно пропорциональной радиусу пор, компенсируется соответствующим уменьшением доступности этой поверхности для реагирующих веществ.

Максимум  $K_M$  при этих условиях соответствует максимуму выражения  $\epsilon_i \Pi_i$ , т.е. максимально возможному значению пористости. В этом случае ограничения на пористость накладываются условиями приготовления и механической прочностью. Однако уменьшение радиуса пор ниже предела кнудсеновской диффузии нецелесообразно.

Для глобулярных структур соотношение между активностью би- и монодисперсной структур, составленных из микроглобул радиуса  $R_p$ , в области внутренней диффузии можно получить, разделив выражение  $K_b$  на  $K_M$ :

$$\frac{K_b}{K_M} = 1.85 \cdot 10^4 \cdot \sqrt{\frac{D_0 T \sqrt{M} \Pi_{\text{в.а}} (1-\epsilon_b)}{\rho \Pi_M R \epsilon_M}} \quad (5.13)$$

Из уравнения (5.13) следует, что переход к бидисперсной структуре для процессов, протекающих во внутридиффузионной области, более выгоден при высоких температурах, умеренных давлениях и для газов с высокой молекулярной массой. Это уравнение позволяет также заключить, что наблюдаемая активность катализатора может быть значительно повышена при переходе от зерен с монодисперсной структурой к зернам с бидисперсной (разветвленной).

Для абсолютного большинства сложных процессов, состоящих из параллельных и последовательных стадий, оптимальную пористую структуру, размеры и форму зерен катализатора нужно выбирать так, чтобы не было градиентов концентрации внутри зерна, т.е. чтобы реализовывалась кинетическая область. В противном случае накопление полезного продук-

та внутри зерна может привести к снижению селективности. Только для параллельных реакций в области внутренней диффузии достигается более высокая селективность, чем в кинетической области, если скорость побочных процессов уменьшается с падением концентрации по глубине зерна быстрее скорости основного процесса.

**Создание определенной пористой структуры.** Достижение пористой структуры заданного типа при получении катализаторов зависит от характера получаемого катализатора. Наиболее распространенные глобулярные структуры образованы частицами (глобулы), расположенными определенным образом. Их пористая структура создается на стадии осаждения катализатора в виде геля (чаще всего путем изменения pH), последующей промывки, сушки, прокаливания; в результате образуется ксерогель. Каждая из этих стадий влияет на конечную структуру. Известно, например, что осаждение силикагеля при низких pH приводит к высокой пористости и удельной поверхности (рис. 5.3). По мере повышения pH осаждения содержание катионов в геле возрастает. Из-за этого происходит частичное обезвоживание. Глобулы сближаются, образуя агрегаты, которые при сушке коалесцируют, чем и обусловлено уменьшение поверхности. Гели с разной степенью синерезиса, т.е. с разными отношениями количества воды к количеству оксидов, имеют одинаковую пористую структуру.

В ряде случаев пористая структура катализаторов зависит от фазового состава исходных веществ, взятых для приготовления. Так, удельная поверхность и пористость активного оксида алюминия определяются фазовым составом исходного гидроксида.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный из байерита  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , имеет большую удельную поверхность и гораздо меньший диаметр пор, чем оксид, полученный из бемита  $\text{AlOOH}$ . Кристаллизующийся

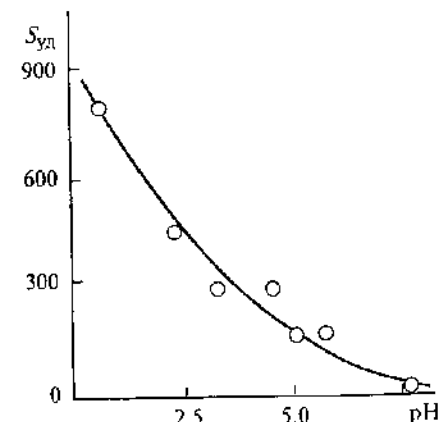


Рис. 5.3. Влияние pH раствора на удельную поверхность образовавшегося при осаждении силикагеля

гидроксид алюминия состоит из глобулярных аморфных частиц, внутри которых находятся кристаллики  $Al(OH)_3$ . Во время сушки кристаллическая часть гидроксида образует жесткий скелет, противостоящий сжатию под действием капиллярных сил, аморфная же часть легко деформируется и характер упаковки частиц  $Al(OH)_3$  зависит от соотношения аморфной и кристаллической фаз. Это соотношение обусловлено условиями осаждения. Как и в случае  $SiO_2$ , низкое значение рН способствует увеличению содержания аморфной фазы и образованию более широкопористого оксида.

Пористость катализаторов и носителей, получаемых в результате спекания или таблетирования, находится в прямой зависимости от размера исходных частиц. Чем меньше размеры исходных частиц, тем меньше пористость и диаметр пор конечных гранул, хотя по абсолютной величине они могут сильно отличаться друг от друга.

В двухкомпонентных катализаторах, состоящих из кремнезема (силикагеля) и оксида какого-либо металла, при совместном осаждении изменяются характер пористости и удельная поверхность. В результате в образующейся бинарной системе кремнезем оказывает защитное действие, препятствуя кристаллизации и сохраняя высокую удельную поверхность и пористость.

При приготовлении алюмосиликатных катализаторов в период синергиза геля после осаждения можно заменить воду на амиловый или бутиловый спирт, имеющий меньшую величину поверхностного натяжения. Это дает возможность получить широкопористый гель ( $d_{\text{поры}} \approx 10$  нм) при сохранении большой удельной поверхности ( $400 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Пористую структуру алюмосиликатного катализатора можно изменить также путем прокаливания и обработки паром. При прокаливании удельная поверхность алюмосиликата уменьшается пропорционально уменьшению общего объема пор; при этом размер пор существенно не изменяется. При обработке паром объем пор уменьшается медленнее, чем удельная поверхность, а размеры пор заметно увеличиваются. Прокаливание алюмосиликата при высокой температуре ( $900\text{--}1000$  °С) приводит к усадке зерен, суммарный объем пор уменьшается, а кажущаяся плотность возрастает. Вместо пористой дисперсной структуры образуется монолитный катализатор.

Для создания заданной пористой структуры применяют модифицирование алюмосиликата добавками, например  $P_2O_5$ . Удельная поверхность уменьшается пропорционально количеству  $P_2O_5$ , введенного методом пропитки. При этом снижается суммарный объем пор (до 40%), а средний эквивалентный диаметр пор соответственно возрастает.

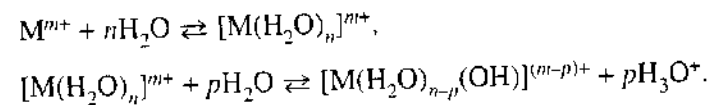
### 5.3. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Соосаждение.** Методом соосаждения компонентов из растворов получают до 80% всех катализаторов и носителей. Этот метод позволяет в широких пределах варьировать активность и селективность, пористую структуру и удельную поверхность. Его недостаток в технологическом отношении – значительный расход реактивов и большой объем сточных вод. Операции приготовления соосажденных катализаторов представлены на следующей схеме:

растворение → соосаждение → фильтрование → промывка осадка →  
→ формовка катализатора → сушка гранул → прокаливание катализатора.

Указанный порядок приготовления в каждом конкретном случае может изменяться. Возможно совмещение отдельных операций или их отсутствие. В некоторых катализаторных производствах вслед за операцией промывки осадка применяют сразу прокаливание катализатора, а затем измельчение и сухую формовку.

Оксидные катализаторы получают обычно из растворов солей соответствующих металлов (нитратов, ацетатов, оксалатов и т. д.). При взаимодействии соли с водой происходит гидратация, приводящая к образованию гидратированного катиона, который далее гидролизуеться по такой схеме:



Продукты гидролиза полимеризуются в комплексы  $[M(OH)_m]_n^{p+}$ , где  $n$  зависит от условий гидролиза и природы металла, рН среды, температуры, концентрации и т. д. Глубина гидролиза исходных веществ влияет как на физические свойства осадка, так и на активность получаемого катализатора.

Осаждение происходит при сливании растворов исходных компонентов (например, растворов соли и щелочи). Переход растворенного вещества в осадок протекает в две стадии: образование зародышей твердой фазы и рост кристаллов или укрупнение гелеобразных частиц.

Наиболее активные катализаторы получают из термодинамически неустойчивых осадков, процесс образования которых лучше производить в условиях, далеких от равновесия. Согласно теории пересыщения С.З. Рогинского, число зародышей (центры кристаллизации)  $n$  растет с ростом

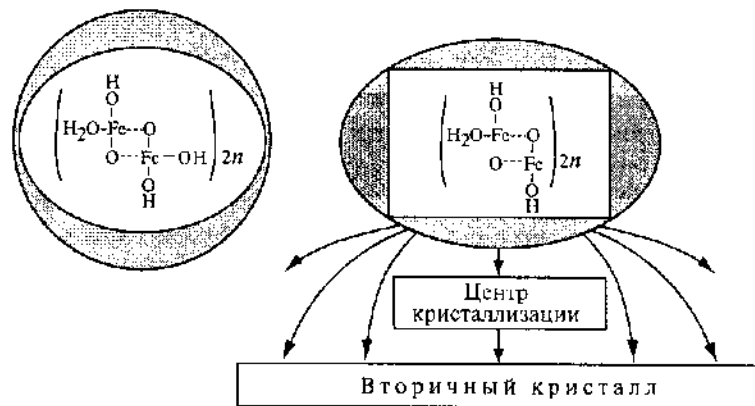


Рис. 5.4. Схема кристаллизации  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  по Р.А. Буянову и О.П. Криворучко

степени пересыщения  $c/c_p$ , где  $c$  — концентрация раствора, а  $c_p$  — растворимость. При этом образуется более мелкий осадок и соответственно более активный катализатор. Началу процесса кристаллизации способствуют перемешивание, внесение зародышей в зону кристаллизации, облучение и другие факторы.

В случае малорастворимых осадков они образуются не по классическому механизму кристаллизации, а по механизму наращивания зольей. Этот процесс включает образование зародышей при распаде первичной полимерной структуры, превращение зародышей в центры кристаллизации и последующее ориентированное наращивание зародышей на грани первичного, а затем вторичного кристалла. На рис. 5.4 приведена схема кристаллизации  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  по Р.А. Буянову и О.П. Криворучко.

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы.

1. Аморфные, которые практически не кристаллизуются, например силикагель;
2.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  — кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удается наблюдать лишь в особых условиях;
3. Аморфные гидроксиды Ti, Zr, Fe, Cu, Al, а также гидратированные оксиды  $\text{Sb}^{5+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  — кристаллизуются сравнительно медленно; данный процесс часто сопровождается химическими превращениями.

Дисперсность, пористость, форма частиц осадка определяются составом раствора, его концентрацией, интенсивностью перемешивания, условиями введения осадителя. Осадки, полученные при переменном pH, как правило, содержат продукты неполного гидролиза, что приводит к уменьшению поверхности. Непрерывность осаждения позволяет получить более однород-

ный катализатор, поскольку в этом случае сохраняются постоянными концентрации реагентов и pH раствора.

При получении смешанных катализаторов вследствие различной растворимости осаждаемых соединений трудно добиться однородности осадка. В этом случае осаждение гидроксидов разных металлов не происходит одновременно, а зависит от pH среды. Первыми при осаждении из кислых растворов будут выпадать в осадок гидроксиды с меньшими pH осаждения:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  — pH 2,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — 4.1; затем гидроксиды со средними pH:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  — 5.3,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — 5.5,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  — 6.7,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  — 6.8; последними осаждаются гидроксиды с высокими pH осаждения:  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  — 8.6,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  — 10.5. Осаждением гидроксидов при близких pH можно получить смешанные кристаллы, а если катионы имеют близкие радиусы, можно получить твердые растворы, например  $(\text{Fe}, \text{Al})(\text{OH})_3$  или  $(\text{Mg}, \text{Mn})(\text{OH})_2$ .

**Фильтрование.** Для отделения осадка от жидкой фазы применяют фильтры разнообразных конструкций: барабанные, дисковые вакуум-фильтры, фильтр-прессы, ленточные вакуум-фильтры, плиточно-рамные фильтры. Разделение твердой и жидкой фаз производят также с помощью центрифугирования. Меньшее распространение последнего метода обусловлено получением слишком плотных осадков и сложностью аппаратуры.

В катализаторном производстве часто бывает необходимо удалить из осадка компоненты (обычно соли), которые растворены в фильтрате или адсорбированы на поверхности осадка. В этом случае требуется промывка на фильтре или другие способы промывки. Промывка на фильтре позволяет вытеснить захваченный осадком фильтрат сравнительно небольшим количеством промывного раствора. Это существенно в связи с возрастающими требованиями уменьшить объемы сточных вод. Следует учесть, что в стадиях фильтрации и промывки может измениться пористость. При использовании реактивов, образующих в виде побочных продуктов термически нестойкие соли, например  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , промывку можно или совсем исключить, или проводить неполностью.

**Сушка.** После фильтрования и промывки осадки содержат обычно 10–60% влаги, которую необходимо удалить, т.е. провести процесс сушки. По способу подвода тепла различают конвективную сушку, при которой осадок непосредственно соприкасается с сушильным агентом (горячий воздух, водяной пар), и контактную сушку путем передачи тепла через стенку сушильного аппарата.

Разновидностью конвективной сушки является распылительная сушка, при которой твердые сухие частицы получают при испарении влаги из диспергируемого на мелкие капли раствора или суспензии. Этот метод удобен, так как позволяет одной операцией заменить процессы фильтрования, сушки и формования, однако требует больших затрат энергии. Распыли-

тельную сушку применяют при приготовлении микросферических катализаторов крекинга.

Скорость сушки определяется характером связи влаги с материалом, механизмом ее перемещения из глубины твердого тела к поверхности, характером пористости.

Макропористые осадки высушиваются быстрее, чем микропористые. В то же время слишком быстрая сушка может приводить к растрескиванию образца, к уменьшению его механической прочности. Если удаляемая влага содержит растворенные вещества, их отложение на стенках пор может приводить к уменьшению диаметра пор и к изменению каталитической активности. В процессе сушки удельная поверхность, как правило, уменьшается. Это происходит как за счет переконденсации первичных частиц, так и за счет зарастания мест контакта между ними.

**Прокаливание.** Одной из важных операций приготовления катализаторов является прокаливание. При прокаливании за счет термической диссоциации гидроксидов, карбонатов, различных солей образуется собственно активное вещество. Условия прокаливания определяют средний диаметр пор и удельную поверхность катализатора. Прокаливание обычно проводят при температуре, превышающей температуру каталитической реакции. В крупнотоннажных производствах осуществляют прокаливание путем непосредственного обогрева горячим воздухом или дымовыми газами. В малотоннажных производствах применяют муфельные печи с электронагревом.

Конечная форма частиц катализатора (таблетки, гранулы и т. д.) образуется на стадиях сухой или мокрой формовки, описанной нами в разд. 5.4.

**Пропитка и получение нанесенных катализаторов.** Для получения оксидных и металлических катализаторов, нанесенных на малоактивную или инертную подложку – носитель (нанесенные катализаторы), используют пропитку носителя водными растворами солей активного компонента катализатора. Активный компонент вступает в химическое или сорбционное взаимодействие с носителем, изменяя свойства его поверхности. В общем случае пропитка носителя состоит из следующих стадий: 1) вакуумирование носителя; 2) обработка носителя раствором соли активного компонента; 3) удаление избытка раствора; 4) сушка; 5) прокаливание.

Вакуумирование носителя перед его погружением в пропитывающий раствор приводит к более равномерному распределению, так как находящийся в порах воздух препятствует проникновению раствора. В промышленности чаще всего избегают этой стадии, а равномерность пропитки обеспечивают длительным пребыванием носителя в пропитывающем растворе и подогревом последнего.

Часто применяют пропитку в избытке раствора. Для этого предварительно определяют адсорбционное равновесие между раствором разной

концентрации и носителем. Пропитывающий раствор готовят такой концентрации, чтобы поглощенное по расчету количество солей создавало в готовом катализаторе нужную концентрацию активного компонента. Для непрерывной пропитки применяют специальные пропиточные машины, в которых к движущейся бесконечной ленте подвешивают специальные корзины с носителем. Корзины опускают на некоторое время в емкость с пропитывающим катализатором, а затем поднимают для стекания раствора. Таким методом получают, например, Ni-катализаторы, нанесенные на  $Al_2O_3$  или активированный уголь, которые применяют в разнообразных процессах восстановления и гидрирования.

При низкой растворимости солей удастся внести нужное количество активных компонентов в носитель только после многократных пропиток. После каждой пропитки солью желательно перевести ее в нерастворимое состояние, чтобы она не вымывалась из носителя. При определении числа пропиток следует учитывать, что многие широкопористые носители быстро насыщаются вводимым компонентом и увеличивать число пропиток здесь нецелесообразно. В случае же микропористых носителей каждая пропитка приводит к некоторому увеличению содержания активных компонентов в катализаторе и полное насыщение долго не наступает. Необходимо также иметь в виду, что с увеличением числа пропиток микропоры могут быть забиты активным компонентом и не будут участвовать в катализе. В результате в каждом конкретном случае активный компонент наносится до определенного предела, который зависит от размера пор.

Удобным методом приготовления пропиточных катализаторов является пропитка носителя рассчитанным количеством раствора без его избытка. Такой метод особенно приемлем для катализаторов, работающих во внутридиффузионной области.

Для производства небольших количеств катализатора применяют пропитку с упариванием раствора. Этот метод безотходен. По мере упаривания растет концентрация солей в растворе, соли отлагаются в тонком поверхностном слое носителя, что снижает общую активность катализатора, а в некоторых случаях и механическую прочность. Поэтому добиться воспроизводимости с этим методом трудно.

Можно осуществлять пропитку носителя расплавом оксида. Носитель погружают в расплав солей, содержащих активные компоненты в заданном соотношении, перемешивают, извлекают из аппарата и подвергают термической обработке. Таким методом получали катализатор окисления нафталина во фталевый ангидрид, представляющий собой расплав  $V_2O_5$ , нанесенный на корунд ( $\alpha-Al_2O_3$ ).

Если на носитель наносят оксиды, пропитку ведут из раствора нестойких солей: нитратов, формиатов, оксалатов, аммониевых солей, образуя



щих оксиды при разложении. Иногда применяют разлагающиеся кислоты, например хромовую для приготовления хромосодержащих катализаторов. В ряде случаев, например при получении катализаторов из нерастворимых солей (фосфатов, карбонатов, силикатов и др.) на инертных носителях, комбинируют пропитку и осаждение. Для этого пропитывают носитель растворимой солью осаждаемого металла, сушат его, а затем пропитанный и просушенный носитель, содержащий осаждаемую соль, вводят в раствор осадителя, например фосфата натрия. Гранулы катализатора отфильтровывают, отмывают от растворимых солей и сушат.

Применяют также нанесение одного осадка на другой. Например, гидроксид никеля осаждают аммиаком из раствора нитрата никеля в присутствии суспензии гидратированного оксида алюминия. Осадок фильтруют, тщательно промывают, сушат и прокалывают при 500 °С на воздухе.

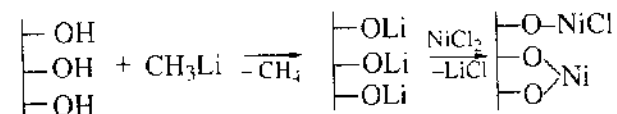
Для получения металлических катализаторов на носителях необходимо восстановление оксидов или солей газами (водородом, углеводородами, парами спирта) или восстанавливающим раствором. В первом случае через катализатор, предварительно прокаленный для перевода солей в оксиды, пропускают восстанавливающий газ при повышенной температуре. Процесс часто проводят непосредственно в каталитическом реакторе. Примером второго случая – восстановления металлических катализаторов на носителе из раствора – являются Pt-катализаторы на  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Для восстановления соединений платины используют раствор формальдегида в аммиаке. При приготовлении Pt/ $SiO_2$  и аналогичных катализаторов следует иметь в виду, что непосредственная пропитка геля носителя раствором может привести к растрескиванию геля. Для устранения этого перед пропиткой гель насыщают водой пропусканием через него увлажненного воздуха. Для того чтобы соль платины не вымывалась в момент восстановления раствором  $CH_2O$ , пропитанный раствором соли носитель высушивают, а затем помещают в заранее доведенный до нужной температуры раствор восстановителя.

На носители наносят не только соединения металлов. На  $Al_2O_3$  и алюмосиликат наносят из пара HF или  $BF_3$ . Полученные твердые кислоты применяют как катализаторы в реакциях кислотного катализа. Другой пример – нанесение фосфорной кислоты. В этом случае пропитывающее соединение  $H_3PO_4$ , взаимодействуя с носителем (силикагель, кизельгур), образует новое соединение – силикофосфат  $SiO_2 \cdot P_2O_5$ , который и является активным компонентом. В отличие от рассмотренных ранее примеров, здесь в большинстве случаев количество пропитывающего соединения превосходит количество носителя или сравнимо с ним. Активный компонент остается в жидкой пленке. Каталитическая активность такого катализатора зависит от количества нанесенной кислоты на 1 г носителя и ее концентрации в

жидкой фазе, зависящей от равновесного давления водяного пара над катализатором.

Разновидностью нанесенных катализаторов являются *сорбционные катализаторы*, на которые активную фазу наносят из металлоорганического соединения. Например, были получены катализаторы гидроочистки нанесением на носитель металлоорганических соединений элементов IV–VII групп (Mo, W, Re, Sn). При восстановлении комплексов  $M(\pi-C_4H_5)_2$ , где M – наносимый металл, на поверхности носителя образуются высокодисперсные частички металла.

Высокодисперсные никелевые катализаторы гидрирования бензола были получены путем модифицирования поверхности носителя литийорганическим соединением из метанольного раствора.



При восстановлении образуются частички металла, по размеру близкие к атомарным.

К недостаткам метода нанесения металлоорганических соединений следует отнести малый ассортимент соединений, обладающих удовлетворительной растворимостью даже в органических растворителях, сложность их синтеза, взрыво- и пожароопасность процесса, необходимость специальной предварительной подготовки носителя.

**Механическое смешение компонентов.** В этом случае на одной из начальных стадий производства катализаторов компоненты смешивают друг с другом. Различают сухой и мокрый способы смешения.

При мокром способе смешивают суспензию одних компонентов с раствором других. Далее осадок отжимают от раствора, сушат и формуют. Содержание растворенного компонента в катализаторе определяется концентрацией его в растворе, сорбционной способностью суспензии и остаточной влажностью осадка. Такой метод позволяет получить достаточно однородную массу. По способу мокрого смешения получают хорошо известные катализаторы: высокотемпературный Zn–Cr-катализатор синтеза метанола, Fe–Cr- и Zn–Cr–Cu-катализатор конверсии CO с водяным паром, поглотитель сернистых соединений на основе ZnO и др.

Смешение сухих компонентов производят с одновременным увлажнением образовавшейся смеси, что необходимо при последующей формовке прочных гранул. Для повышения однородности катализаторной массы перед смешением компоненты измельчают в барабанных, шаровых и вибрационных мельницах. Смешение измельченных сыпучих материалов прово-

дят в смесителях различной конструкции: барабанных, шнековых, ленточных, лопастных и др. Однородность смешения достигается интенсивностью и временем перемешивания шихты.

**Механохимия в синтезе катализаторов.** Механическое воздействие на смеси твердых тел может приводить к инициированию и ускорению реакций в твердом теле, иначе говоря, к механохимическим реакциям. Эти реакции можно применять и для синтеза катализаторов.

Для характеристики эффективности механохимического процесса используют понятие «энергетический выход»  $G$  (моль/МДж), равное числу молей активных частиц или продуктов химических превращений, возникших в результате поглощения веществом 1 МДж энергии. Как правило, активные частицы – короткоживущие, и величина  $G$  определяется соотношением их гибели и химического превращения. В стационарных процессах

$$G = G_{\text{обр}} \frac{\tau_{\text{рел}}}{\tau_{\text{рел}} + \tau_{\text{хим}}}, \quad (5.14)$$

где  $G_{\text{обр}}$  – выход активных частиц,  $\tau_{\text{рел}}$  и  $\tau_{\text{хим}}$  – характеристические времена их гибели (релаксация) и химической реакции. Величины  $\tau_{\text{рел}}$  и  $\tau_{\text{хим}}$  зависят от температуры, концентрации компонента и параметров механообработки.

При внесении в твердое тело механической энергии происходят деформация кристаллической решетки, перегруппировка межатомных связей, образование дислокаций и точечных дефектов с последующим образованием упорядоченных областей, разделенных межзеренными границами. При длительном механическом воздействии на твердое тело, когда доза механической энергии, поглощенной веществом, становится соизмеримой с энергией кристаллической решетки, наблюдаются предельные явления. Типичная зависимость концентрации дефектов от дозы  $D$  имеет вид кривой с насыщением (рис. 5.5). В этих опытах методом рентгенографии регистриро-

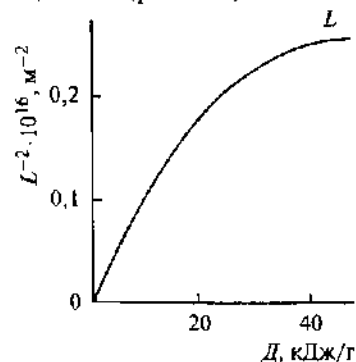


Рис. 5.5. Рост концентрации дислокаций при механической обработке порошка титаната стронция

вали уменьшение областей когерентного рассеяния и концентрацию дислокаций оценивали по формуле

$$N_D = (K'/L)^2, \quad (5.15)$$

где  $K'$  – константа (для многих металлов  $K' = 15$ ),  $L$  – размер упорядоченных областей (расстояние между дислокациями). При больших дозах, когда величина  $L$  снижается до нескольких десятков нанометров, дислокационное диспергирование практически прекращается.

Одновременно с появлением дислокаций и других дефектов при механическом воздействии происходит химическая релаксация возникших напряжений, возникают колебательно- и электронно-возбужденные состояния, различные электрофизические явления, деформационная подвижность, обусловленная миграцией дефектов и другими процессами массопереноса. Возникшие нарушения межатомных связей, химическая релаксация в сочетании с микро- и макродеформационным перемешиванием создают благоприятную ситуацию для протекания твердофазных реакций, в том числе таких, которые в обычных условиях при тех же температурах не протекают.

Синтез катализаторов относится к реакциям, которые, как правило, термодинамически разрешены при низкой температуре, но кинетически заторможены вследствие отсутствия подвижности. Механическая обработка снимает эти ограничения. Деформационное перемешивание на микро- и макроуровнях смеси облегчается в предельно разупорядоченном состоянии; оно достигается при поглощении значительной дозы механической энергии. Механической обработкой можно получить сплавы Fe–Al и даже Fe–W, которые другими методами не получаются. Перемешивание на молекулярном уровне является, по-видимому, лимитирующей стадией механохимического синтеза халькогенидов ( $\text{SnS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ) из элементов. С помощью механохимической обработки можно активировать процессы спекания. Механохимическое активирование происходит и при синтезе катализаторов мокрым способом перемешивания, что подтверждается сильным влиянием интенсивности механообработки на свойства катализатора.

Известны примеры успешного применения механообработки в реакциях разложения солей и гидроксидов для получения оксидов. При механообработке в планетарной мельнице малахита  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  получают высокодисперсный  $\text{CuO}$ . Для получения Cu–Zn-катализаторов синтеза метанола используют метод соосаждения гидроксидов Cu и Zn, при прокаливании которых образуется смесь оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$ . Образование твердого раствора  $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{O}$  невозможно из-за отсутствия структурного соответствия меж-

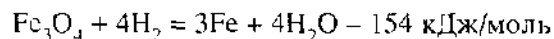
ду решетками CuO и ZnO. В случае же механообработки смеси  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$  в нее вносится дополнительная энергия и в определенных условиях образуется твердый раствор.

Недостатком механохимического синтеза катализаторов является его высокая энергоемкость.

**Плавные катализаторы.** Получают плавные катализаторы двух типов: оксидные и металлические. Практически единственным примером получения плавных оксидных катализаторов является ванадийоксидный катализатор, который применяют при окислении нафталина во фталевый ангидрид. Технология заключается в расплавлении  $\text{V}_2\text{O}_5$  (т.пл. 690 °С) в графитовых тиглях, далее расплав выливают в стальные противни, охлаждают и дробят на кусочки 4–5 мм.

Наиболее крупномасштабным плавным катализатором является железный катализатор синтеза аммиака. Стадии его производства таковы: плавление железа с последующим добавлением промоторов, охлаждение расплава, дробление и просеивание катализаторной массы, восстановление азотоводородной смесью. Для приготовления используют специально технически чистое малоуглеродистое железо.

Железо загружают в тигель из огнеупорного материала (алунд, магнетит) и помещают в индукционную печь. При подаче кислорода окисление железа происходит (1600–2000 °С) в условиях непрерывного поступления кислорода к поверхности расплавленного железа. При окислении расплава в него вводят промоторы: CaO,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Жидкий расплав выливают в форму, охлаждаемую водой. Охлажденный катализатор дробят на специальных дробилках и отсеивают от мелочи. Основу восстановленного катализатора составляет магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с добавкой FeO. Восстановление катализатора

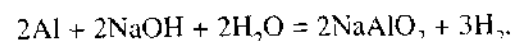


производят азотоводородной смесью непосредственно в колонне синтеза аммиака.

Восстановление начинается при 415–425 °С и заканчивается при 500–520 °С. Полученный катализатор представляет пористое железо с промоторами – оксидами Al, Ca, K.

**Скелетные катализаторы.** Скелетные катализаторы, или катализаторы Ренея, получают из двух- или многокомпонентных сплавов каталитически активных металлов (Fe, Co, Ni, Cu) с такими веществами (Al, Mg, Zn), которые легко удалить выщелачиванием. Наиболее широко применяют скелетные никелевые катализаторы гидрирования органических соединений.

Для практических целей используют исходный Ni–Al-сплав с содержанием 35–60% никеля. В состав этого сплава входят соединения  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , NiAl,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  и  $\text{NiAl}_3$ . Его готовят следующим образом. Алюминий расплавляют и некоторое время выдерживают при 900–1000 °С до удаления содержащихся в нем газов и расплавления солей. Затем вносят Ni, причем температура повышается за счет образования сплава до 1900 °С. Перед выщелачиванием сплава его размельчают до тонкого порошка. В открытый аппарат, снабженный мешалкой, заливают 20–30%-й раствор NaOH в количестве, превышающем необходимое для растворения Al. Затем в раствор постепенно вносят сплав; при этом протекает бурная реакция растворения алюминия с выделением тепла:



В процессе растворения в аппарат добавляют воду для поддержания постоянного объема. Массу перемешивают, потом дают никелю осесть. Раствор, содержащий алюминат Na и непрореагировавший NaOH, сливают, а осадок промывают. Охлажденный катализатор дробят до мелкой крошки. Полученный сильнопорофорный и пористый никелевый катализатор Ренея хранят под слоем масла. В готовом скелетном Ni остается 3,5% Al и 0,03%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Он имеет высокую удельную поверхность, 80–100 м<sup>2</sup>/г, и средний диаметр пор 2,5–13 нм.

Скелетные катализаторы Ренея высокоактивны и в ряде реакций селективны. Их недостатком является дороговизна, связанная со сложностью получения и невозможностью регенерации. Поэтому их применяют в относительно малотоннажных производствах.

У нас в стране наряду с Ni-катализаторами Ренея использовали катализаторы Бага–Егунова, которые представляют собой кусочки Ni–Al-сплава, выщелоченного лишь частично. Например, в гидрировании жиров применяли катализатор, из которого удалено только 8% Al. Катализатор Бага–Егунова обладает тем преимуществом, что его можно использовать в проточных аппаратах с неподвижным катализатором

## 5.4. ФОРМА И РАЗМЕР ГРАНУЛ КАТАЛИЗАТОРОВ

Нами были рассмотрены методы приготовления катализаторов. Другая важная проблема: в какой форме загрузить полученные катализаторы в каталитический реактор.

**Формование катализаторов.** Получаемые при осаждении или пропитке порошки катализаторов в реакторе применять неудобно; они должны быть каким-либо образом скреплены.

Простейшим методом скрепления с одновременным формованием является *таблетирование*, при котором порошок катализатора сжимается в форме (матрица) в таблетку при давлении в несколько десятков и более мегапаскалей. Оказалось, что прочные таблетки образуют далеко не все образцы. Стекло и силикагель совершенно не таблетуются, а порошки с пластичными свойствами таблетуются хорошо. Пластичные частицы при больших давлениях деформируются, образуя между собой достаточно большие поверхности полного соприкосновения за счет межмолекулярных сил. Жесткие же частицы сохраняют между собой точечные контакты, недостаточные для придания плотности таблетке. Для улучшения таблетирования используют пластичные добавки: графит, тальк, глины. Обязательным условием их применения является инертность по отношению к каталитической реакции.

Таблетирование производят на таблеточных машинах; получают цилиндрики, диаметр которых обычно несколько больше высоты. Методом таблетирования можно производить и таблетки других форм: кольца, седла и др. Таблетированные катализаторы, как правило, уступают другим по прочности; они сильнее подвергаются эрозии газовым потоком и термическому растрескиванию. Кроме того, таблеточные машины дороги и сложны в эксплуатации.

Другим основным видом скрепления осадков является *экструзия*, формование паст во влажном состоянии. Некоторые гели, например фосфаты металлов, сформованные во влажном состоянии, после сушки образуют гранулы, обладающие достаточной механической прочностью. Катализаторную массу пропускают в виде шнура из непрерывно действующего шнекового или гидравлического пресса через отверстия в головке пресса. На выходе шнур влажной массы режут ножом с образованием «червячков» катализатора, которые затем сушат и прокаливают.

В случае некоторых оксидов используют метод *пептизации*, заключающийся в том, что к отмытому осадку добавляют небольшие количества растворяющего его реактива, разрушающегося при прокаливании. В процессе пептизации образуются соли, которые остаются в массе после формования, а при сушке и формовании разлагаются с образованием исходного оксида, связывающего частицы оксида в прочный монолит. Такой способ был использован для получения высокопрочного  $Al_2O_3$ . В этом случае к осадку  $Al(OH)_3$  добавляли 1–3% концентрированной  $HNO_3$ . Образующийся  $Al(NO_3)_3$  опять разлагался до  $Al_2O_3$ , который склеивал первоначальные кристаллы оксида в монолит. Недостатком метода пептизации является уменьшение пористости из-за заполнения раствором внутренних микропор.

О методах получения шариковых и микросферических частиц сказано в разд. 6.3 и 6.4. Микросферический катализатор удобен для применения в кипящем слое. Получение катализаторов для этих целей методом дробления каталитической массы, как правило, не может быть рекомендовано. При дроблении появляются повреждения зерен в виде трещин, что сильно ослабляет стойкость зерна к истиранию в процессе «кипения» или транспорта слоя катализатора.

Кроме коагуляции в капле и сушки в распылительных сушилках сферические частицы получают методом гранулирования или окатывания влажных паст. Гранулирование проводят в тарельчатом грануляторе – диске с бортиками, вращающемся на наклонной оси. Увлажненная масса закатывается в шарики, диаметр которых тем меньше, чем больше наклон оси гранулятора и скорость вращения диска. Готовые гранулы сбрасывают в бак и далее обрабатывают обычным образом.

**Размер и форма гранул.** Размер и форма гранул катализатора определяют гидравлическое сопротивление слоя, а следовательно, и энергетические затраты реагентов на прохождение сквозь каталитический реактор. Последнее особенно относится к реакторам низкого давления, в которых энергетические затраты на прокачку газа могут составлять значительную долю себестоимости целевого продукта.

Размер и форма гранул влияют и на процессы переноса (разд. 3.6). Скорость процесса, идущего на пористом зерне катализатора и тормозимого внешней или внутренней диффузией, растет с уменьшением линейного размера частицы. Для непористых зерен скорость реакции, отнесенная к объему, обратно пропорциональна линейному размеру частиц даже в кинетической области вследствие увеличения удельной поверхности зерен с уменьшением их размера.

В кипящем слое преимущественной формой частиц катализатора является сферическая как наиболее устойчивая к истиранию. Размер частиц, применяющихся в кипящем слое, обычно на порядок ниже, чем в неподвижном слое. Еще более мелкие частицы используют в жидкофазных процессах с суспендированным катализатором.

Особенно важна форма зерен в крупнотоннажных производствах, в которых уменьшению гидравлического сопротивления придают большое значение. В производстве серной кислоты (окисление  $SO_2$ ) ванадийоксидные катализаторы применяют в форме колец Рашига, в которых диаметр таблетки равен ее высоте.

**Оптимальные размеры и форма гранул.** Оптимальными размерами и формой гранул катализатора, согласно М.Г. Слинько, являются такие, которые позволяют достигнуть заданной производительности при минималь-

ных расходах на контактный аппарат с катализатором и на преодоление гидравлического сопротивления. При уменьшении диаметра гранул и доли свободного объема засыпки уменьшаются расходы на катализатор и реактор, однако при этом возрастают энергетические расходы на преодоление гидравлического сопротивления.

Гидравлическое сопротивление определяется следующим выражением:

$$\Delta p = \frac{2f_m L G^2 (1 - \epsilon)^{3-n}}{D_3 \Phi_3^{3-n} g \epsilon^3 \rho} \quad (5.16)$$

где  $f_m$  – коэффициент трения, зависящий от критерия Рейнольдса  $Re$  (см. разд. 3.6);  $L$  – высота слоя (м);  $G$  – массовая скорость газа (кг/с·м);  $\epsilon$  – доля свободного объема;  $D_3$  – диаметр зерна (м);  $\Phi_3$  – фактор формы зерна – отношение поверхности сферы к поверхности зерна произвольной формы такого же объема;  $g$  – ускорение силы тяжести (9.81 м/с);  $\rho$  – плотность газа (кг/м<sup>3</sup>);  $n$  – показатель режима движения, равный 1 для ламинарного режима (при  $Re < 10$ ), 1.6 – для переходного режима (при  $Re = 10-200$ ) и 1.9 – для турбулентного режима (при  $Re > 200$ ).

Рассмотрим влияние разных множителей на величину гидравлического сопротивления.

В ламинарной области коэффициент  $f_m$  обратно пропорционален критерию  $Re$ . В турбулентной области коэффициент  $f_m$  обратно пропорционален  $Re^{0.1}$ . Если учесть эти зависимости, то гидравлическое сопротивление пропорционально  $D_3^{-2}$  в ламинарной области,  $D_3^{-1.4}$  в переходной области и  $D_3^{-1.1}$  в турбулентной области.

Наиболее резко гидравлическое сопротивление зависит от доли свободного объема: оно обратно пропорционально  $\epsilon^3$ , а в ламинарной области эта зависимость еще сильнее. При увеличении  $\epsilon$  от 0.35 до 0.6 гидравлическое сопротивление уменьшается в 5 раз.

Рассмотрим влияние фактора формы  $\Phi_3$ . Наименьшую поверхность при равном объеме имеет сфера. Поэтому при равных размерах и долях свободного объема наименьшее гидравлическое сопротивление имеет слой шарообразных частиц.

Фактор формы для цилиндрических тел зависит от отношения высоты цилиндра к его диаметру. Он минимален при равенстве диаметра и высоты. Это наиболее выгодная форма для цилиндрических таблеток. При переходе от слоя шаров к слою цилиндров гидравлическое сопротивление возрастает вследствие уменьшения  $\Phi_3$  при неизменной  $\epsilon$  в ламинарной области в 1.4 раза, в переходной – в 1.25 раза, а в турбулентной – в 1.2 раза.

В случае цилиндрических колец фактор  $\Phi_3$  изменяется более резко. Этот фактор зависит от отношения внутреннего диаметра к внешнему

$D_{\text{внутр}}/D_{\text{внешн}}$ . В интервале изменения этого отношения от 0 до 0.6 фактор  $\Phi_3$  приблизительно линейно уменьшается от 0.9 до 0.5. Величина  $\epsilon$  возрастает пропорционально  $(D_{\text{внутр}}/D_{\text{внешн}})^2$ . Вследствие уменьшения  $\Phi_3$  гидравлическое сопротивление колец возрастает, а вследствие увеличения  $\epsilon$  – уменьшается. Вначале при малых  $D_{\text{внутр}}/D_{\text{внешн}}$  значение  $\Phi_3$  изменяется сильнее, чем  $\epsilon$ . Поэтому применение колец с соотношением диаметров менее 0.25 нецелесообразно.

Степень использования внутренней поверхности определяется соотношением

$$\eta = \frac{D^* S_3 (\partial c / \partial x)_{S_3}}{Sk f(c)} \quad (5.17)$$

где  $D^*$  – коэффициент диффузии (м<sup>2</sup>/с),  $S_3$  – наружная поверхность единицы объема катализатора (м<sup>2</sup>),  $S$  – внутренняя поверхность (м<sup>2</sup>),  $k$  – константа скорости,  $c$  – концентрация.

Значение градиента концентрации у поверхности  $(\partial c / \partial x)_S$  зависит от формы зерна, однако эта зависимость слабая. Внутренняя поверхность  $S$  пропорциональна объему зерна. Можно считать, что величина  $\eta$  при постоянной активности и пористости гранулы катализатора пропорциональна отношению  $S_3$  к его объему, значения которого близки для шара, цилиндра и куба. Поэтому  $\eta$  при равном наружном размере приблизительно одинакова для таких форм, т.е. мало зависит от формы зерна катализатора. Форма гранулы в виде кольца при том же наружном диаметре и высоте позволяет достичь наиболее высокой степени использования внутренней поверхности. В этом случае  $\eta$  определяется только толщиной стенки кольца.

Таким образом, оптимальной формой гранулы, позволяющей при больших диаметрах наиболее полно использовать внутреннюю поверхность и имеющей наименьшее гидравлическое сопротивление вследствие большой доли свободного объема, являются кольца с отношением внутреннего диаметра к наружному не менее 0.4. Это означает, что при толщине кольца ~2.5 мм наружный диаметр должен быть не менее 8 мм. Желательно иметь кольца диаметром 10–15 мм.

При малых глубинах работающего слоя и трудностях формовки тонких колец наиболее оптимальными являются шаровая форма или цилиндрики с диаметром, равным высоте. При равной засыпке слоя предпочтительнее шаровая форма.

При высоком давлении стоимость единицы объема реактора может иметь большее значение по сравнению с расходами на катализатор и на преодоление гидравлического сопротивления. В этом случае целесообразно применять слой с наиболее плотной упаковкой. Таким является слой

шарообразных гранул разного диаметра. Максимальный размер должен отвечать кинетической области, а минимальный размер должен быть, по крайней мере, в 4 раза меньше максимального.

Для простых процессов наиболее оптимальные размеры гранул соответствуют переходной области, где  $\eta$  составляет 0.75–0.85. В этом случае уменьшение гранул и достижение более высоких степеней превращения приводят к росту гидравлического сопротивления без существенного уменьшения количества катализатора. Нерационально также избыточное увеличение размера гранул, так как увеличение необходимого количества катализатора не компенсируется уменьшением гидравлического сопротивления.

## 5.5. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ

Требования к механической прочности резко различаются для катализаторов, применяющихся в неподвижном, кипящем и движущемся слоях. В первом случае основным критерием является прочность гранул на раздавливание, для кипящего слоя прочность на раздавливание не имеет значения, но очень важна стойкость зерен на истирание. Для катализаторов в движущемся слое важно и то, и другое.

Прочность катализаторов зависит не столько от прочности первичных частиц, сколько от числа контактов между ними. Число контактов определяется размерами первичных частиц и способом их упаковки. Крупные поры не только уменьшают число контактов, но и являются концентраторами напряжений и поэтому понижают прочность. Подобно сплошным, пористые тела, в зависимости от их получения, характеризуются определенным распределением микро- и макроскопических внутренних напряжений, которые снижают прочность при эксилуатации.

**Механическая прочность на раздавливание.** Простейшая методика определения механической прочности на раздавливание заключается в том, что гранулу катализатора помещают под гидравлический пресс и определяют усилие раздавливания. Поскольку края гранулы недостаточно ровные, то раздавливающее усилие не распределяется равномерно и удельное давление разрушения таким способом определить затруднительно. Поэтому полученные данные носят условный характер и нуждаются в статистической обработке. Прочность ( $P$ ) находят как отношение среднего разрушающего усилия ( $F$ ) образцов к площади сечения гранулы; для цилиндрических гранул:

$$P = F/DH, \quad (5.18)$$

где  $D$  – диаметр цилиндра,  $H$  – его высота. В настоящее время имеются и автоматические приборы.

Применяют также методику определения прочности цилиндрических гранул на раскалывание. Поскольку в этом случае разрушающее усилие сосредоточено на очень узком участке, влияние неровности основания цилиндра незначительно и разброс значений невелик.

**Механическая прочность на истирание.** Из числа разных методов определения механической прочности катализаторов на истирание наиболее надежны методы в условиях кипящего слоя в течение 50–80 ч. Истираемость (износ) катализатора  $J$  (%) определяют как отношение убыли массы катализатора ( $\Delta m_{\text{кат}}$ ) к его первоначальной массе ( $m_{\text{кат}}$ ):

$$J = \Delta m_{\text{кат}} \cdot 100 / m_{\text{кат}} \quad (5.19)$$

Применяют также определение механической прочности на истирание в центробежной мельнице. Износ порошков происходит здесь за счет трения и соударений частиц, вызванных вихревым потоком воздуха при одновременном действии центробежных сил, прижимающих частицы к стенкам мельницы. Для износоустойчивых катализаторов, например крупнопористого сферического корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , величина износа  $J$  составляет 5–8%.

Истирание микросферических катализаторов крекинга определяют в лабораторном аппарате с кипящим слоем, поскольку в этом случае трудно осуществить точное моделирование условий промышленного реактора. Таким методом определяют относительную твердость разных катализаторов.

## 5.6. ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Снижение активности катализатора в процессе его эксплуатации, или деактивация катализатора, происходит по трем основным причинам: спекание (или термическая деактивация), отравление и блокировка.

**Спекание.** Эксплуатация катализаторов при повышенных температурах вызывает снижение удельной поверхности и пористости и – как следствие – снижение каталитической активности. На рис. 5.6 схематически показана динамика спекания: увеличение площади соприкосновения мелких частиц, перекрывание перешейков, образование закрытых пор и зарастание последних. В случае нанесенных металлических катализаторов в условиях каталитической реакции происходят исчезновение мелких кристалликов и появление более крупных. Бывают случаи одновременного спекания металла и носителя.

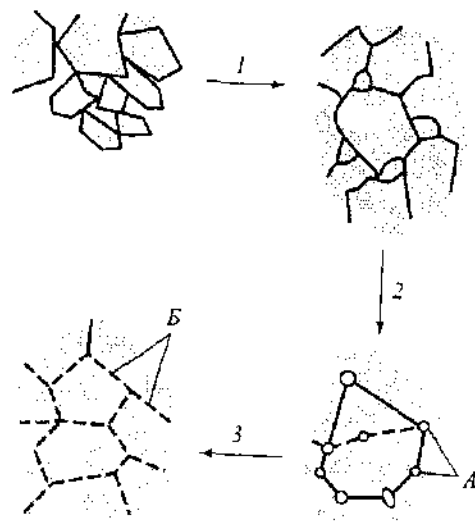


Рис. 5.6. Динамика спекания

1 – начальная стадия, 2 – промежуточная стадия, 3 – заключительная стадия.

А – закрытая пора, Б – границы зерен

Устойчивость катализатора к спеканию достигается подбором соответствующих носителей и стабилизирующих добавок, снижающих способность нанесенного металла к миграции.

Кинетика спекания по традиции аппроксимируется степенными уравнениями типа

$$-dS/dt = kS_{уд}^n \quad (5.20)$$

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность катализатора. Для дезактивации платиновых катализаторов, таких, как  $Pt/Al_2O_3$ ,  $Pt/C$ ,  $n$  равно 6–15, иногда 2–4. В общем случае величина  $n$  тем больше, чем более диспергирован металл на носителе. Скорость спекания металла растет с ростом температуры. Она выше в кислородсодержащем газе, чем в водороде или азоте. Кажущаяся энергия активации спекания, вычисленная на основе  $k$  из уравнения (5.20), в окислительной атмосфере (воздух) достигает высоких величин: 200–300 кДж/моль, в восстановительной атмосфере – более низких – 50–100 кДж/моль.

Рост кристаллов металла на поверхности оксидного носителя может протекать по двум различным механизмам: или путем миграции крупных частиц и их коалесценции, или за счет переноса (диффузия) отдельных атомов металла от одной частицы к другой. Коэффициент поверхностной диффузии металлических частиц  $D_M$  растет с уменьшением размера частицы. Так, для частицы Pt при 600 °С величина  $D_M$  уменьшается от  $10^{-15}$  до  $10^{-18}$  м<sup>2</sup>/с при увеличении размера частицы от 1 до 10 нм, поэтому спекание обусловлено в основном миграцией малых частиц. В соответствии с

теорией, если показатель степени  $n$  в уравнении (5.20) равен 2–4, процесс лимитируется собственно спеканием (коалесценция частиц), если же  $n$  имеет большие значения, процесс лимитируется поверхностной диффузией.

Найденные и рассчитанные значения коэффициента поверхностной диффузии в большинстве случаев слишком малы, для того чтобы объяснить явление спекания, хотя в некоторых случаях слияние частиц и наблюдалось в электронном микроскопе. Модель переноса атомов между частицами более предпочтительна. Процесс миграции атомов включает три стадии: отрыв атомов металла от кристаллита и перенос их на поверхность носителя, миграцию атома по поверхности носителя и захват мигрирующего атома при его соударении с кристаллитом металла.

Первая стадия – отрыв атома – энергетически затруднена (теплота сублимации платины 564 кДж/моль), и энергия активации  $E_M$  при физической адсорбции атома Pt должна быть не ниже 480 кДж/моль. Однако  $E_M$  снижается при наличии дефектов на поверхности носителя и взаимодействия с ними мигрирующего атома до 300 кДж/моль. Такая энергия активации достаточна, для того чтобы обеспечить наблюдаемую скорость спекания Pt при 500–700 °С. Энергия активации следующих стадий – собственно миграции и захвата – значительно ниже энергии активации отрыва атома (иницирование миграции).

**Отравление катализаторов.** Отравление катализаторов вызывается примесями, присутствующими в исходных реагентах или образующимися в ходе самой реакции. В обоих случаях каталитический яд адсорбируется на активных центрах и снижает активность катализатора. Различают обратимое и необратимое отравление. В первом случае активность может быть восстановлена при исключении воздействия источника отравления. Во втором – активность не может быть восстановлена и катализатор должен быть регенерирован специальными методами или заменен.

Особенно чувствительны к отравлению такие катализаторы, как металлы VIII и Ib групп. Каталитическими ядами для этих металлов являются:

1) молекулы, содержащие элементы Va и VIa групп, а именно N, P, As, Sb, O, S, Se и Te, их хемосорбция облегчена благодаря наличию у них неподеленной пары электронов, по которой образуется связь;

2) соединения, содержащие большое число каталитически токсичных металлов: Hg, Pb, Zn, Bi, Sn, Cd;

3) молекулы, содержащие кратные связи, такие, как CO, CN, NO, а также прочноадсорбирующиеся органические соединения.

Классическим каталитическим ядом является сера, присутствующая как примесь в природном газе и нефтяном сырье. В восстановительных условиях (гидрирование, риформинг, гидроочистка) она превращается в  $H_2S$ , ко-

торый прочно адсорбируется на поверхности металлов и даже образует объемные сульфиды, например,  $Ni_3S_2$  из металлического Ni. Катализатор конверсии метана, содержащий 15% (мас.) Ni, после отравления при 775 °С содержал всего 0.005% S, что соответствует сульфидированию 0.06% Ni.

Железные катализаторы синтеза аммиака сильно, хотя и обратимо, отравляются кислородом и такими кислородсодержащими соединениями, как  $H_2O$ , CO и  $CO_2$ .

В серебряных катализаторах окисления этилена в этиленоксид вредным процессом является обратимое отравление хлорсодержащими углеводородами.

Алюмосиликатные катализаторы крекинга имеют кислотные центры на поверхности. Соответственно они отравляются веществами основного характера, особенно азотсодержащими основаниями: аммиаком, пиридином, хинолином, пирролом. С ростом концентрации яда в сырье каталитическая активность падает часто по линейному или реже по другому закону.

Чтобы уменьшить степень отравления, применяют три приема: 1) тщательно очищают сырье, например поглощают яд селективным адсорбентом; 2) используют форконттакт – реактор, в котором яды селективно удаляются перед поступлением в основной реактор; 3) применяют такую конструкцию реактора и условий катализа, при которых действие яда минимально, например используют длинный слой катализатора, в котором действие яда проявляется лишь в первом по ходу сырья слое.

Созданы математические модели отравления. Показано, что при необратимом отравлении во внутридиффузионной области (см. разд. 3.6) катализатор меньше дезактивируется, если внутридиффузионное торможение основной реакции минимально и если, наоборот, это торможение максимально для отложения яда. В случае обратимого отравления устанавливается некое стационарное распределение концентраций реагентов. На рис. 5.7 показано стационарное распределение концентраций реагентов при разных концентрациях яда и при различных значениях критерия Тиле  $h$  (3.100). Видно, что при промежуточных значениях критерия Тиле ( $h = 3$ ) распределение в большой степени зависит от концентрации яда. При крайних значениях этого критерия (1 и 10) изменение в профиле концентрации менее заметно. Другой важной закономерностью является тот факт, что время, которое требуется для восстановления первоначальной активности при удалении яда из реагентов, гораздо больше, чем время отравления.

Увеличение температуры может двояким образом повлиять на каталитическую реакцию, сопровождающуюся отравлением. Во-первых, это обычное ускорение, которое имеет место для большинства реакций независимо от того, подвергается катализатор действию яда или нет. Во-вторых, изменение температуры влияет на адсорбцию и основного реагента, и

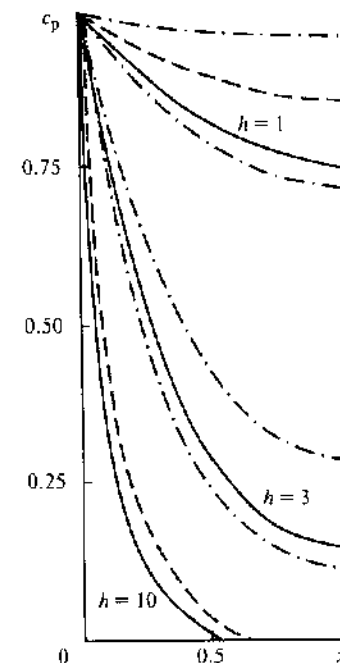


Рис. 5.7. Стационарное распределение концентраций реагентов ( $c_p$ ) по радиусу плоской таблетки катализатора при различных концентрациях яда

Соотношение концентраций яда для сплошной кривой, штриховой и штрихпунктирной равно 0 : 1 : 10;  $h$  – критерий Тиле

яда. Нередко случается, что при росте температуры поверхность освобождается от яда. Тогда действие температуры будет благоприятным для активности.

Каталитические яды могут изменить и селективность. Одним из механизмов такого действия является блокировка активных центров. Альтернативный механизм состоит в том, что отравление катализатора понижает влияние диффузии на селективность катализатора. В последнем случае введение ядов может привести к увеличению селективности, которое компенсирует снижение активности. При гидрировании ацетилена на Ni очень важна селективность гидрирования до олефинов. Она может быть достигнута за счет введения в катализатор добавок яда (например,  $Na_2SO_3$ ), который конкурирует с реагентами за активные центры поверхности и тем самым предотвращает дальнейшее гидрирование, а также снижает отрицательное влияние внутренней диффузии.

**Блокировка поверхности.** Дезактивация катализаторов может быть следствием отложения на поверхности достаточно больших количеств вещества (часто до 10–20% от массы катализатора). Блокировка может быть вызвана как самими реагентами, так и отложениями примесей в сырье. Примером блокировки первого типа является отложение кокса – углерода, образующегося из органических веществ. Пример блокировки второго типа – отложение металлов при разложении металлоорганических соединений, содержащихся в нефтях.



Коксообразование на поверхности катализаторов протекает по различным механизмам. При высоких температурах может происходить пиролиз реагентов в газовой фазе с последующим отложением продуктов этого пиролиза на поверхности. При низких температурах углерод, или кокс, образуется непосредственно на поверхности за счет каталитических превращений.

Электронно-микроскопические исследования показали, что на металлических массивных и нанесенных катализаторах кокс имеет дендритную форму. На Ni-катализаторах образуется нитевидный углерод, часто в форме нанотрубок. За счет диффузии углерода сквозь никелевую частичку на ее противоположной стороне вырастают углеродные нити, по диаметру соответствующие частичке Ni (рис. 5.8).

На оксидных катализаторах, например на алюмосиликатных катализаторах крекинга, кокс отлагается в виде тонкопластинчатых агрегатов с размером частиц, меньшим, чем 10 нм. Рентгеновские исследования показали, что в этом случае преобладает графитная структура с включением в нее ароматических систем. Может образоваться и рентгено-аморфный кокс. Состав кокса – от  $\text{C}_n\text{H}_{0.4}$  до  $\text{C}_n\text{H}_1$ . Отметим, что при коксоотложении, соответствующем 1–2% от массы катализатора, при котором становится необходимой регенерация катализаторов крекинга, их поверхность не полностью покрыта коксом. Это свидетельствует о неоднородности поверхностных активных центров.

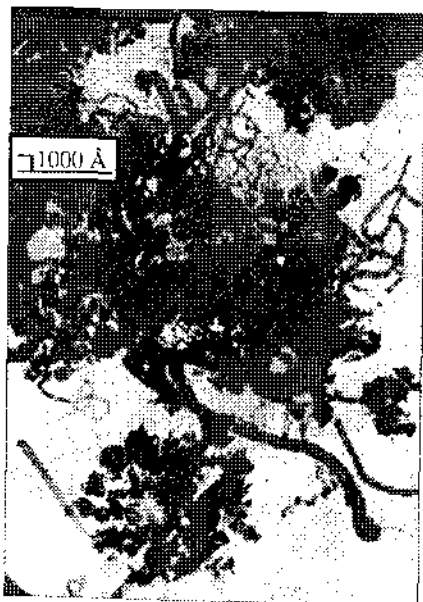
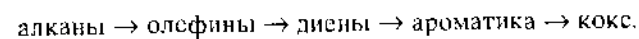


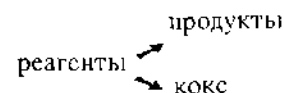
Рис. 5.8 Фотография нитевидного углерода, образующегося из  $\text{C}_n\text{H}_1$  на нанесенном катализаторе риформинга Ni/MgO

Исследование механизма коксообразования показало, что его первая стадия – адсорбция углеводородов, которые затем подвергаются дегидрированию и конденсации:



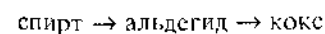
Непосредственным предшественником кокса являются ароматические углеводороды. Особенно реакционноспособны в коксообразовании конденсированные ароматические углеводороды типа антрацена и фенантрена. Способность к коксообразованию связана с прочной адсорбцией углеводорода. В каталитическом крекинге на алюмосиликате склонность к коксообразованию связана с кислотностью, как и в основной реакции.

Пористая структура катализаторов, особенно таких, как цеолитные катализаторы крекинга, очень чувствительна к отложению кокса. Если даже малое количество кокса отлагается вблизи устья пор, оно оказывает более сильное влияние, чем при равномерном распределении по всей таблетке. Исследование распределения кокса по грануле показывает, что больше всего кокса образуется в наружном слое гранулы. Такое распределение характерно для параллельного механизма образования кокса:



Очень быстрое закоксовывание наблюдается в процессе крекинга в кипящем слое.

При дегидрировании спиртов механизм образования кокса – последовательный:



и максимальное количество кокса при средних значениях критерия Тиле образуется в центре таблетки.

Существует ряд математических моделей коксообразования. В большинстве из них в уравнение скорости реакции  $r(c)$  формально добавляется эмпирический множитель  $f(c)$ , учитывающий скорость деактивации.

Скорость коксообразования снижается при изменении состава катализатора, т.е. при введении определенных добавок (например, оксидов Se, Li, K), и при предварительной обработке катализаторов водородом. Положительное действие оказывает и введение водорода в реагирующую смесь, если это дозволено технологией.

Другой тип блокировки катализатора – отложение примесей, содержащихся в сырье. Металлоорганические соединения присутствуют в нефтях и в продуктах ожигания угля. Главными из них в нефтях являются соединения V и Ni, в углях – соединения Ni и Fe. При крекинге они разлагаются и оседают на поверхности катализатора, главным образом на внешней поверхности, в виде металлов. При гидродесульфуризации происходит образование сульфидов металла. Отложение металла, в свою очередь, увеличивает скорость коксообразования, что приводит к ускоренной закупорке пор.

**Регенерация дезактивированных катализаторов.** Через определенное время, которое может составлять от нескольких секунд до нескольких лет, активность катализатора уменьшается до уровня, который делает продолжение работы экономически нецелесообразным. Может уменьшиться и его селективность. В таких случаях загруженный катализатор нужно регенерировать или заменить. Регенерацию катализатора осуществляют в том же каталитическом реакторе посредством пуска смеси другого состава или же катализатор выгружают и регенерацию производят где-либо в другом месте.

При обратимом отравлении для регенерации достаточно удаления яда из исходного сырья. В некоторых случаях требуется дополнительная обработка катализатора. Например, если Ni-катализатор дезактивируется добавками кислорода, его восстанавливают водородом, что приводит к восстановлению его активности, близкой к первоначальной.

Никель, необратимо отравленный серой, при обработке водяным паром или кислородом переводит серу в еще более трудно удаляемый сульфат. На практике эти катализаторы не регенерируют. Нанесенные катализаторы после спекания также не регенерируют.

Катализаторы, содержащие Pt, Pd, Rh и другие, удаляют из реактора для извлечения дорогого благородного металла.

Для регенерации закоксованного катализатора крекинга поток реакционной смеси через катализатор прекращают и катализатор нагревают в окислительной атмосфере, так что происходит окисление или «сгорание» кокса. Основная задача при регенерации закоксованного катализатора – уменьшение роста температуры, вызванного экзотермической реакцией окисления кокса в CO и CO<sub>2</sub>. Нежелательный подъем температуры при регенерации может привести к спеканию катализатора. Одним из возможных решений является применение малых концентраций кислорода в начальных стадиях регенерации.

Исследование кинетики сгорания отложенного кокса показало, что CO и CO<sub>2</sub> являются первичными продуктами сгорания углерода. Отношение CO/CO<sub>2</sub> почти не зависит от того, в какой форме находится углерод; оно составляет 0,3–0,9 и растет с температурой процесса. Общая скорость сго-

рания углерода в закоксованном катализаторе определяется или кинетикой окисления C в порах гранулы, или диффузией кислорода в порах катализатора, а также одновременно кинетикой реакции и диффузией через поры. При увеличении температуры происходит переход от кинетической области сгорания кокса через переходную к диффузионной. Для катализаторов крекинга с размером частиц ~4 мм кинетическая область наблюдается до 475 °С, диффузионная область начинается при температурах выше 625 °С. При низких температурах кислород имеет доступ ко всем местам выделения кокса по всему объему зерна. При высоких температурах процесс лимитируется диффузией кислорода сквозь поры.

Необходимо отметить, что при регенерации происходит не только выжигание кокса, но и изменение самого катализатора под действием окислительной среды. Катализатор при регенерации может менять структуру, химический состав, пористость и удельную поверхность.

Если дезактивация происходит вследствие осаждения металла из примесей в сырье, простая процедура окисления не годится. В этом случае катализатор выгружают из реактора и подвергают полной переработке.



**Определение кислотности.** Для оценки силы кислот и оснований в водных растворах используют водородный показатель

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}, \quad (6.1)$$

где  $a_{\text{H}^+}$  – термодинамическая активность протона  $\text{H}^+$  в растворе (моль/л). В чистой воде  $\text{pH} = 7$ , в кислотах  $\text{pH} < 7$ , в основаниях  $\text{pH} > 7$ . Однако силу кислот и оснований можно сравнивать только применительно к кислотно-основной паре. Одно и то же вещество может в одних условиях реагировать как кислота, в других – как основание. Например, в водном растворе уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ведет себя как кислота, а в среде 100%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – как основание.

Кислотность и основность часто определяют индикаторным методом. титруют кислоту основанием в присутствии индикатора – вещества, изменяющего цвет при определенных значениях  $\text{pH}$ . Для определения кислотности необходимо, чтобы цвет основания-индикатора  $\text{B}$  отличался от цвета его кислотной формы  $\text{BH}^+$ .

Константа равновесия реакции



равна

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{B}}}{a_{\text{BH}^+}} = \frac{a_{\text{H}^+} f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}} = h_0 \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}}, \quad (6.2)$$

где  $a_{\text{H}^+}$  – термодинамическая активность протона,  $c_{\text{B}}$  и  $c_{\text{BH}^+}$  – концентрации основания  $\text{B}$  и его протонизированной формы  $\text{BH}^+$ ;  $f_{\text{B}}$  и  $f_{\text{BH}^+}$  – их коэффициенты активности;  $h_0$  – параметр, называемый *кислотностью*.

Обозначив  $-\lg K_{\text{BH}^+} = \text{p}K$ , из уравнения (6.2) получаем

$$-\lg \left( a_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} \right) = \text{p}K - \lg \frac{c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}}} = H_0, \quad (6.3)$$

где  $H_0$  – *функция кислотности*, характеризующая протонодонорные свойства гомогенной среды. Функция кислотности была введена Л. Гамметом в 1932 г.

Подбирая индикаторы с различными  $\text{p}K$ , можно измерить функции кислотности различных сред. В разбавленных водных растворах  $H_0 = \text{pH}$ . В концентрированных растворах кислот  $H_0$  может достигать больших отрицательных величин. Например, в 100%-м растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $H_0 = -11.94$ , в чистой  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$   $H_0 = -7.86$ .

В случае кислот типа кислот Льюиса (апротонных) для характеристики силы кислоты применяют аналогичные соотношения

$$H_0 = -\lg(a_{\text{A}} f_{\text{B}} / f_{\text{AB}}) \quad (6.4)$$

или

$$H_0 = \text{p}K + \lg([B]/[AB]), \quad (6.5)$$

где  $a_{\text{A}}$  – активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары.

**Кислотно-основной катализ в растворах.** Характерное свойство кислот и оснований в растворах – их каталитическое действие на многие реакции: гидролиз, гидратацию, дегидратацию, алкилирование, различные реакции изомеризации и конденсации и др. В гомогенном кислотном катализе в качестве катализаторов используют: протонные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{OH}$  и др.) в воде и водно-органических растворителях, кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  и др.) – в неводных растворах, так называемые сверхкислоты  $\text{HF} + \text{SbF}_5$ ,  $\text{HSO}_3\text{F} + \text{SbF}_5$  и др.) – в неводных растворителях. В гомогенном основном катализе катализаторами являются гидроксиды щелочных металлов, амины в воде и водно-органических растворителях.

При кислотно-основном катализе в большинстве случаев из реагентов и катализатора образуются реакционноспособные (а также неакционноспособные) комплексы различного состава, являющиеся ионизированными формами реагента. Ионизирующая способность сильных кислот в водных растворах обусловлена образованием комплексов реагента: 1) с сольватированным протоном, 2) с недиссоциированной кислотой.

Экспериментальное исследование зависимости эффективной константы скорости  $k_{\text{эф}}$  от ионизирующей способности среды часто приводит к соотношениям Гаммета

$$k_{\text{эф}}/h_0 = \text{const} \quad (6.6)$$

или

$$\lg k_{\text{эф}} + H_0 = \text{const}, \quad (6.7)$$

где  $H_0 = -\lg h_0$  – функция кислотности Гаммета.

В этом случае

$$a_{\text{кат}} f_{\text{р}} / f_{\text{кат}} = h_0, \quad (6.8)$$

где  $a_{\text{кат}}$  и  $f_{\text{кат}}$  – активность и коэффициент активности катализатора,  $f_{\text{р}}$  – коэффициент активности растворителя. Реакционноспособным комплексом является протонированная форма реагента. Логарифм константы скорости, согласно (6.7), линейно растет с ростом  $-H_0$ .

В случае комплексообразования реагента с молекулами недиссоциированной сильной кислоты АН и ее гидратом ионизирующая способность среды проявляется в выражениях

$$k_{\text{эф}}/a_{\text{АН}} = \text{const} \quad (6.9)$$

и

$$k_{\text{эф}}/(a_{\text{АН}} a_{\text{H}_2\text{O}}) = \text{const}. \quad (6.10)$$

В сильноразбавленных водных растворах слабых кислот каталитическую активность проявляют ионы и недиссоциированные молекулы кислоты. Взаимосвязь между каталитической активностью слабых кислот и константами их диссоциации ( $K_a$ ) в некоторых случаях удается описать уравнением Брэнстеда

$$\lg k_{\text{эф}} = \alpha \lg K_a + c, \quad (6.11)$$

где  $\alpha$  и  $c$  – эмпирические параметры для данной реакции.

В разбавленных водных растворах оснований наблюдается постоянство величины  $k_{\text{эф}} c_{\text{ОН}^-}$  при варьировании  $c_{\text{ОН}^-}$ . Добавление солей к водным растворам кислот и оснований изменяет величины  $h_0$ ,  $a_{\text{АН}}$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $a_{\text{ОН}^-}$ . Соответственно изменяются концентрация реакционноспособных комплексов и каталитическая активность.

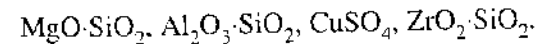
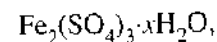
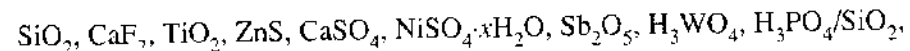
## 6.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНЫХ И ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

Представление о кислотных и основных центрах типа Льюиса и Брэнстеда перенесено и на поверхностные активные центры. Как и в гомогенной среде, активные центры Брэнстеда – это протонодонорные центры, а центры Льюиса – это координационно ненасыщенные центры поверхности, атомы металла в оксидах, обладающие незаполненной электронной оболочкой. Соответственно основные центры – атомы поверхности (например, атомы О) с заполненной электронной оболочкой, способные присоединить протон или кислоту Льюиса.

**Определение силы кислотных центров индикаторным методом.** Для определения силы кислотных центров, как и в гомогенном кислотном катализе, используют понятие «функция кислотности Гаммета»  $H_0$  (6.3). Оказалось, что индикатор В, адсорбируясь на поверхностной кислоте Брэнстеда, также меняет окраску. Появление цвета кислой формы индикатора указывает на тот факт, что значение функции кислотности  $H_0$  на поверхности катализатора ниже рК применяемого индикатора. Чем ниже  $H_0$ , тем более кислыми свойствами обладает поверхность.

Приблизительно в формуле (6.3) отбрасывают второй член  $c_{\text{ВН}^+}/c_{\text{В}}$ . Тогда можно принять, что в момент изменения цвета  $H_0 = \text{рК}$ . Например, твердое тело, дающее желтую окраску при адсорбции бензальацетофенона (рК –5.6), но бесцветное при адсорбции антрахинона (рК –8.2), имеет кислотную силу  $H_0$  между –5.6 и –8.2.

Изучение окраски таких индикаторов, как нейтральный красный (рК 6.8), фенилазонафтиламин (рК 4.0), п-диметиламиноазобензол (рК 3.3), 2-амино-5-азотолуол (рК 2.0), 4-диметиламиноазо-1-нафталин (рК 1.2), *n*-нитробензолдифениламин (рК 0.43), бензальацетофенон (рК –5.6) и антрахинон (рК –8.2), адсорбированных из раствора изооктана, позволило получить следующую последовательность уменьшения  $H_0$  (роста силы кислоты):



Было найдено, что для силикагеля величина  $H_0$  находится между +4.0 и +6.8, т.е. кислотность его очень мала. Для алюмосиликатов же  $H_0 < -8.2$  и близка к  $H_0$  серной кислоты, нанесенной на силикагель. На рис. 6.1 показано распределение центров по их кислотной силе, полученное индикаторным методом, на разных катализаторах.

Разновидностью индикаторного метода является спектрофотометрический метод, в котором снимают УФ-вид-спектры адсорбированных индикаторов на тонких оптически прозрачных пластинках катализаторов. Если известна или специально измерена зависимость интенсивности спектра от концентрации индикатора, таким методом можно определить не только силу, но и количество кислотных центров.

Индикаторный метод является наиболее легким и быстрым для оценки поверхностной кислотности твердых катализаторов. Он удобен в тех случаях, когда необходимо оценить кислотность большого числа катализаторов, но имеет ряд недостатков. Во-первых, цвет (спектр) кислотной фор-

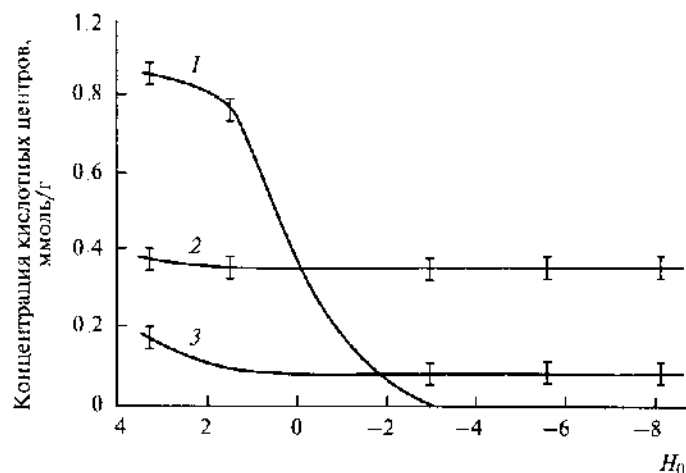


Рис. 6.1. Распределение кислотных центров катализаторов по их кислотной силе

1 –  $MgO \cdot SiO_2$ , 2 –  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , 3 – промышленный алюмосиликатный катализатор

мы часто маскируется цветом (спектром) основной формы. Во-вторых, этот метод в описанной выше форме применим к определению протонной кислотности, но зачастую и другие процессы на поверхности могут изменять окраску индикатора. Разделить их очень трудно.

**Определение числа кислотных центров титрованием.** Простейший метод определения количества кислотных центров заключается в титровании водной суспензии катализатора или адсорбента основанием (раствором  $NaOH$  или  $KOH$ ) в присутствии индикатора. Этот метод, однако, имеет серьезные недостатки: 1) сильное основание может реагировать и с не-кислотными участками поверхности; 2) молекулы воды могут изменять свойства поверхности, реагируя с безводными веществами или кислотами Льюиса; 3) катализаторы с кислотной силой выше, чем у иона  $H_3O_2^+$ , способны измениться до кислотности ионов  $H_3O_2^+$  молекулами воды, выступаящими в роли сильного основания.

Концентрацию протонных кислотных центров на поверхности твердого тела можно также оценить по числу свободных протонов, образующихся в результате обмена  $H^+$  поверхности на катионы из растворов солей. Для этого обычно используют 5%-й раствор  $NaCl$  или 0,1 н. раствор  $HCOONH_4$ .

Чаще применяют титрование аминами. Например, использовали титрование суспендированного в неводной среде (в бензоле, изооктане,  $CCl_4$ ) катализатора *n*-бутиламином в присутствии индикатора *n*-диметиламиноазобензола. Желтая основная форма индикатора при адсорбции на кислотных центрах переходит в красную кислотную форму. Поскольку *n*-диметиламиноазобензол имеет  $pK$  3,3, все определяемые при этом кислотные цент-

ры имеют силу  $H_0 < +3,3$ . Применение индикаторов с другими  $pK$  позволяет определить концентрацию кислотных центров различной силы.

Недостатками описанного метода является невысокая точность определения конца титрования. Многие индикаторы адсорбируются на кислотных центрах и Брэнстеда, и Льюиса. Индикаторное равновесие не всегда устанавливается. Кроме того, метод применим только к белым или слабоокрашенным порошкам.

Добавление небольшого количества белого образца твердой кислоты с известной концентрацией кислотных центров позволяет проводить титрование окрашенных образцов. В этом случае конечную точку титрования определяют по изменению цвета индикатора на белом образце и вводят поправку на количество основания (например, бутиламина), требуемое для титрования этого образца.

Концентрацию кислотных центров в окрашенных образцах можно определять также с помощью калориметрического титрования. Порцию катализатора помещают в кювету микрокалориметра, затем малыми порциями добавляют *n*-бутиламин и каждый раз регистрируют тепловыделение за счет взаимодействия амина с кислотными центрами. Операцию продолжают до тех пор, пока добавление следующей порции перестанет вызывать повышение температуры. Интегральное тепловыделение соответствует общему количеству кислотных центров.

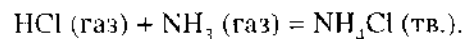
**Адсорбция газообразных оснований.** Адсорбционные измерения газообразных оснований – аммиака, пиридина, различных аминов – часто используют для определения поверхностной кислотности. Главным преимуществом этого метода в сравнении с обсужденными ранее методами является возможность его применения при температурах катализа. Адсорбируемые амины являются ядами для катализируемой реакции. Можно также измерить распределение кислотных центров разной силы.

Вариантом метода определения кислотности часто является методика термодесорбции (см. разд. 2.7). После вакуумирования и адсорбции  $NH_3$  или другого основания производят десорбцию в температурно-программированном режиме. Площадь под каждым из пиков соответствует числу молекул, десорбированных с кислотных центров данной силы.

Применяют и другие адсорбционные методы: гравиметрический (метод адсорбционных весов или дифференциально-термического анализа) и объемный.

Мерой силы кислотных центров поверхности катализаторов может служить и теплота адсорбции газообразных оснований. Так, для алюмосиликатного катализатора крекинга двух типов калориметрическим методом была измерена теплота адсорбции триметиламина  $\Delta H$ , равная соответственно  $-138$  и  $-159$  кДж/моль. Эти величины сопоставимы со зна-

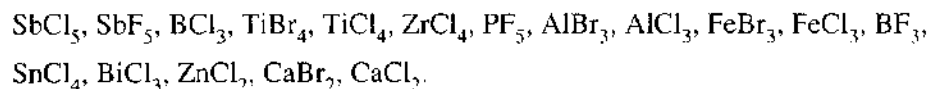
чением  $\Delta H = -175$  кДж/моль кислотно-основной реакции



Таким образом подтверждено, что в соответствии с другими методами катализаторы крекинга обладают высокой кислотной силой.

Недостатком этого метода измерения кислотности является то, что аммиак и амины прочно адсорбируются не только на каталитически активных, но и на других центрах поверхности. По этой причине не всегда получают хорошие корреляции между числом адсорбированных молекул основания и числом активных центров.

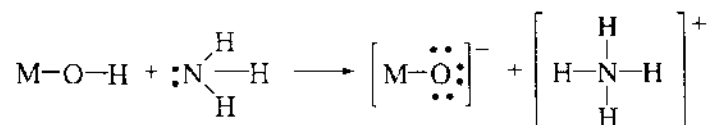
Для определения кислотных центров Льюиса применяют селективную газовую адсорбцию оснований Льюиса. Показано, например, что такими селективными агентами могут быть этилацетат и диоксан. По адсорбции гетероциклического основания ксантона был получен ряд катализаторов в порядке уменьшения силы кислотных центров Льюиса:



Чем выше заряд катиона, тем выше сила кислотного центра Льюиса.

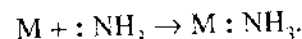
**Инфракрасная спектроскопия.** Инфракрасная (ИК-) спектроскопия адсорбированных оснований в последнее время становится важнейшим методом определения кислотности поверхности. ИК-спектроскопия дает более полное описание кислотности, чем другие методы. Ее наиболее распространенное применение: с помощью адсорбированных аммиака и пиридина различить кислотные центры Льюиса и Брэнстеда, определить их силу и концентрацию.

Молекула аммиака – сильное основание, причем ее эффективное взаимодействие с кислотой осуществляется по орбитали, которую занимает неподеленная пара электронов на атоме азота  $:\text{NH}_3$ . Ее взаимодействие с протонным центром, которым на поверхности оксида MO обычно является кислотная гидроксильная группа  $\text{OH}^{\delta+}$ , приводит к образованию иона аммония:



При взаимодействии аммиака с координационно ненасыщенным атомом металла, центром Льюиса, происходит взаимодействие по той же

электронной паре:



Ионы аммония обнаружены при адсорбции аммиака на оксидах металлов высоких степеней окисления:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также на бинарных оксидах, особенно на алюмосиликатах  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . При низких температурах в их образовании может принимать участие также адсорбированная вода. Свободный ион  $\text{NH}_4^+$  имеет два ИК-активных трижды вырожденных колебания: асимметричное валентное ( $\nu_{as}$ )  $3145 \text{ см}^{-1}$  и асимметричное деформационное ( $\delta_{as}$ )  $1400 \text{ см}^{-1}$ . С появлением у иона водородной связи  $\text{MO}^{2-} \cdots [\text{H}-\text{NH}_3]^+$  ИК-активными становятся также колебания  $\nu_s$   $3040 \text{ см}^{-1}$  и  $\delta_s$   $1680 \text{ см}^{-1}$ , а вырождение  $\nu_{as}$  и  $\delta_{as}$  снимается: вместо одной полосы появляются две или три полосы. При адсорбции аммиака на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в ИК-спектре наблюдались две полосы  $\delta_{as}$  при  $1395$  и  $1473 \text{ см}^{-1}$  и одна – с максимумом при  $1690 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на образование водородной связи.

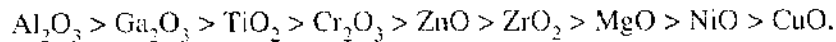
Самую слабую водородную связь на перечисленных выше оксидах имеют ионы  $\text{NH}_4^+$ , образующиеся на  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$  ( $\delta_{as}$   $1415$  и  $1420 \text{ см}^{-1}$ ), а самую сильную водородную связь – на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $1473 \text{ см}^{-1}$ ). Поскольку сила водородной связи указывает на степень переноса  $\text{H}^+$  к молекуле  $\text{NH}_3$  и определяется полярностью связи  $\text{O}-\text{H}$  в кислотном центре Брэнстеда, то из рассмотренных катализаторов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладает самыми слабыми протонодонорными центрами. Таким образом, смещение полосы  $\delta_{as}$  в низкочастотную область можно рассматривать как меру силы кислоты Брэнстеда. По интегральной интенсивности поглощения иона  $\text{NH}_4^+$ , зная коэффициент экстинкции, можно определить концентрацию кислотных центров Брэнстеда.

Силу кислотных центров Брэнстеда на оксидах можно оценить и по ИК-спектрам валентных колебаний  $\nu_{\text{OH}}$  поверхностных  $\text{O}-\text{H}$ -групп ( $3500\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ ). Изолированные  $\text{O}-\text{H}$ -группы, не имеющие кислотных свойств и не образующие водородной связи, характеризуются поглощением в высокочастотной области. Например, для  $\text{SiO}_2$  величина  $\nu_{\text{OH}}$  равна  $3750 \text{ см}^{-1}$ , для  $\text{TiO}_2$  –  $3740 \text{ см}^{-1}$ , для  $\text{NiO}$  –  $3725 \text{ см}^{-1}$ . В то же время на сильнокислотных алюмосиликатах ИК-поглощение в области валентных колебаний  $\text{O}-\text{H}$ -групп сдвинуто в область  $3550\text{--}3650 \text{ см}^{-1}$  и проявляется обычно в виде широкой полосы, указывающей на наличие  $\text{O}-\text{H}$ -групп разной кислотности, в том числе с образованием водородных связей.

При адсорбции аммиака и различных аминов ИК-полосы поглощения  $\text{O}-\text{H}$ -групп исчезают и заменяются спектром адсорбированных ионов аммония и др. Таким образом, титрование кислотных центров может быть проведено с помощью ИК-спектроскопии.

На центрах Льюиса (L), координационно ненасыщенных атомах металла на поверхности, характерными полосами в ИК-спектре адсорбированно-

го аммиака  $L:NH_3$  являются полосы симметричного ( $\delta_s$ ) – 1170–1300  $cm^{-1}$  – и асимметричного ( $\delta_{as}$ ) – 1610–1620  $cm^{-1}$  – деформационных колебаний. Величина  $\delta_s$  особенно чувствительна к силе кислотного центра Льюиса. На дегидратированном  $Al_2O_3$  величина  $\delta_s$  равна 1240–1315  $cm^{-1}$ , а на оксиде  $CuO$  – 1175  $cm^{-1}$ . На основании сдвига частоты  $\delta_s$  был получен следующий ряд уменьшения электроноакценторной способности катионов или кислотности по Льюису:



В случае оксида одного и того же металла величина  $\delta_s$  адсорбированного аммиака выше для катиона с большим зарядом, т. е. более кислотного. Например, в случае  $CuO$  частота  $\delta_s$  равна 1175  $cm^{-1}$ , а в случае  $Cu_2O$  – 1155  $cm^{-1}$ . Такой метод используют для определения заряда катиона поверхности. На некоторых оксидах в ИК-спектре  $NH_3$  находят несколько полос  $\delta_s$  при неизменной степени окисления катиона. Эти полосы характеризуют наличие на поверхности катионов, различающихся координационным числом, например, вследствие выхода на поверхность различных граней кристаллической решетки.

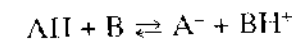
Другой молекулой-основанием, часто используемым для определения брэнстедовских и льюисовских кислотных центров на поверхности, стала молекула пиридина  $C_5H_5N$ . Пиридин является слабым основанием и его применяют для определения сильных кислотных центров. При адсорбции на центре Брэнстеда образуется ион пиридиния  $C_5H_5NH^+$  с характерной частотой поглощения в ИК-спектре 1540–1550  $cm^{-1}$ , при адсорбции на центре Льюиса – координационно связанный пиридин  $C_5H_5N:L$  с частотой 1440–1465  $cm^{-1}$ , при образовании водородной связи  $OH$ -группы с пиридином – комплекс  $C_5H_5N \cdots H-O-M$  с частотой 1480–1500  $cm^{-1}$ . Можно также применять хинолин, бутиламин и другие амины.

Для определения координационной способности поверхностных катионов используют часто такие молекулы, как  $CO$  и  $NO$ . При этом образуются карбонильные и нитрозильные комплексы (см. об этом подробнее в разд. 7.4). В последнее время для определения концентрации центров Льюиса применяют низкотемпературную адсорбцию водорода и метана. Главное преимущество водорода перед другими зондами – это широкий диапазон сдвигов частоты колебаний с различными поверхностными центрами, который простирается от 3870  $cm^{-1}$  (для комплексов с  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ ) до 4150  $cm^{-1}$  (для комплексов с катионами щелочных металлов). В случае катионных форм цеолитов  $X$  и  $Y$  адсорбция  $H_2$  позволила идентифицировать катионы  $Na$  в различных местах локализации  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_2^1$  (см. рис. 6.10), что практически невозможно при использовании других молекул зондов.

**Определение силы и концентрации основных центров.** Для определения основности поверхности катализаторов применяют: индикаторный метод (индикатор – кислота), титрование кислотой, адсорбцию газообразной кислоты, ИК-спектры адсорбированной кислоты.

В индикаторном методе используют кислотный индикатор, который при адсорбции из неполярного растворителя (бензол, гексан) на твердом основании изменяет окраску. Это показывает, что на твердом теле имеются центры с основной силой, достаточной для передачи пары электронов молекуле кислоты. Наблюдая за изменением цвета кислотного индикатора в определенном интервале значений  $pK$ , можно определить силу основания.

Для реакции индикатора  $AH$  с твердым основанием  $B$



сила основания  $H_0$  определяется выражением, аналогичным уравнениям (6.3) и (6.5),

$$H_0 = pK + \lg ([A^-]/[AH]), \quad (6.12)$$

где  $[AH]$  – концентрация кислотной формы индикатора,  $[A^-]$  – концентрация основной формы. При одинаковой концентрации кислотной и основной форм в точке перехода  $H_0 \approx pK$ .

В качестве индикаторов использовали кислотные вещества с различным  $pK$ : бромтимоловый синий ( $pK$  7.2), 2,4,6-тринитроанилин (12.2), 2,4-динитроанилин (15.0), 4-хлор-2-нитроанилин (17.2), 4-нитроанилин (18.4) 4-хлоранилин (26.5). Твердые вещества  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  и  $KCN$  показали изменение окраски при адсорбции бромтимолового синего, т.е. имеют основную силу  $H_0 > +7.2$ . На рис. 6.2 показано изменение  $H_0$  для  $MgO$  с ростом температуры обработки по данным индикаторного метода. При повышении температуры обработки основная сила падает, а кислотная повышается.

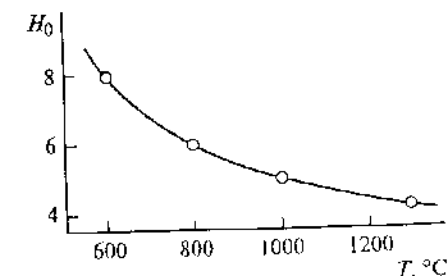


Рис. 6.2. Зависимость силы кислотно-основных центров  $MgO$  ( $H_0$ ) от температуры термообработки

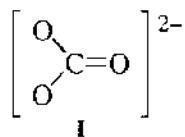


Число основных центров можно определить методом титрования суспензии порошка катализатора в бензоле бензойной кислотой в присутствии бромтимолового синего. Такое титрование позволило показать, что число основных центров на поверхности  $Al_2O_3$  возрастает при адсорбции на нем воды. На  $SiO_2$  и алюмосиликате роста числа активных центров при адсорбции воды обнаружено не было.

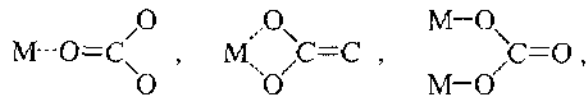
Применялось также титрование суспензии оксидов серной и хлорной кислотами. Концентрацию основных центров на ряде оксидов определяли также и по ионному обмену поверхностных основных групп  $OH^-$  с анионами.

Для изучения основных центров методом адсорбции кислоты из газовой фазы использовали фенол – слабую кислоту, устойчивую при относительно высоких температурах. По данным термодесорбции фенола можно различить сильноосновные оксиды ( $CaO$ ), умеренные ( $BeO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ) и слабоосновные (силикагель, алюмосиликаты).

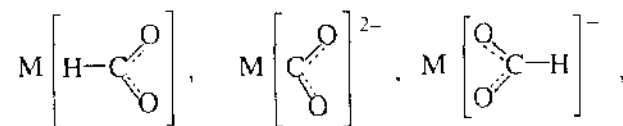
Для исследования основных центров чаще всего использовали ИК-спектроскопический метод, применяя  $CO_2$  в качестве адсорбата. При адсорбции  $CO_2$  на сильноосновном центре – поверхностном ионе  $O^{2-}$  – образуется ион карбоната  $CO_3^{2-}$ , характеризующийся антисимметричным валентным



колебанием ( $\nu_{as}$ ) в области  $1415-1470\text{ см}^{-1}$ . Карбонат-ион обычно прочно удерживается поверхностью и разрушается при высокой температуре. Недостатком метода является возможность образования объемного карбоната наряду с поверхностным. Кроме того, на поверхности оксидов образуются и другие карбонатные структуры. Ниже представлены их структуры и частоты их колебаний по ИК-спектрам.



II	III	IV
монодентатный карбонат	бидентатный карбонат	мостиковый карбонат
$\nu_s$ 1330–1390	1280–1310	1250–1380
$\nu_{as}$ 1420–1540	1600–1670	1780–1840
$\nu_{CO_2}$ 980–1050	980–1050	1000 $\text{см}^{-1}$
	830	



V	VI	VII
бикарбонат	карбоксилат	формиат
1400–1500	1350–1390	1340–1390
1615–1650	1570–1630	1580–1620
$\nu_{OH}$ 3600		$\nu_{CH}$ 2740–2850 $\text{см}^{-1}$
$\delta_{OH}$ 1225		

Каждая структура соответствует основному центру на поверхности – комбинации  $O^{2-}$  и  $OH^-$  с атомами  $M$  в разной координации. При разложении структур I–VII выделяется  $CO_2$ .

Для идентификации кислотных и основных центров успешно применяют и другие физические методы: ЯМР  $^1H$ , УФ-вид-спектроскопию, РФЭС, люминесценцию, ЭПР адсорбированных молекул.

### 6.3. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ИХ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ

**Корреляция активности с кислотностью.** Многие исследователи гетерогенного катализа искали связь каталитической активности с функцией кислотности  $H_0$  по Гаммету (6.7), как в гомогенном катализе. В полученных соотношениях типа

$$\lg k + nH_0 = \text{const}, \quad (6.13)$$

где  $k$  – константа скорости, для реакций полимеризации бутилена, димеризации бутилена и дегидратации спиртов величина  $n < 1$ . Например, в процессе полимеризации бутилена при увеличении  $H_0$  на 5 единиц  $k$  изменилась не на 5 порядков, а всего в 5 раз. Усредненный коэффициент  $n$  в уравнении (6.13) равен 0.15–0.6. Этот результат нельзя объяснить, предположив, как в гомогенном катализе, что реакционноспособная форма получается присоединением протона к адсорбированной молекуле. Очевидно, в этих случаях образуются не протонизированные, а более или менее поляризованные комплексы типа комплексов с водородной связью.

Для серии простых оксидов было найдено, что в реакции гидратации этилена в этанол функция  $H_0$  должна находиться в интервале от  $-8.2$  до  $-3.0$  для проявления как высокой активности, так и селективности. Чем

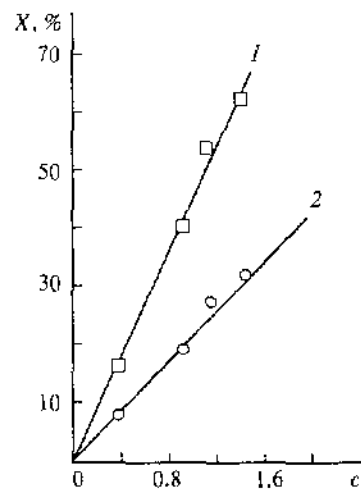


Рис. 6.3. Зависимость конверсии *o*-ксилола ( $X$ ) от концентрации кислотных центров Брэнстеда ( $c$ )

Температура, °C: 1 – 500, 2 – 425

больше кислотная сила и ниже  $H_0$ , тем выше каталитическая активность. При этом активны кислотные центры и Льюиса, и Брэнстеда.

В ряде случаев получены линейные зависимости скорости (или константы скорости) от числа активных центров, определенных одним из описанных выше методов. На рис. 6.3 показана линейная зависимость конверсии *o*-ксилола при его изомеризации в смесь *m*- и *p*-ксилолов на синтетических алюмосиликатах от числа кислотных центров Брэнстеда, определенных по интенсивности ИК-полосы при  $1545 \text{ см}^{-1}$  адсорбированного хинолина. Максимальная концентрация кислотных центров Брэнстеда составляла  $1.3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ . Такая же величина была получена при расчете  $k_0$  из теории абсолютных скоростей (разд. 4.1).

Близкие цифры числа активных кислотных центров на алюмосиликатах были найдены при каталитическом титровании, когда на поверхность дозированно вводили порции яда. На рис. 6.4 показана зависимость скорости крекинга кумола до бензола на алюмосиликатном катализаторе от количества адсорбированного амина. Как видно из рисунка, эффективность действия основания убывает в ряду: хинальдин > хинолин > пиррол > пиперидин > дециламин > анилин. Аналогичные зависимости были получены для крекинга цетана при титровании суспензий алюмосиликатов растворами LiOH или NaOH.

Заметим, что в «каталитическом титровании» простые линейные зависимости типа зависимостей рис. 6.4 получаются для реакций, протекающих по простому механизму, в котором в лимитирующей стадии имеет место кислотно-основное превращение. Условия реакции (температура, скорость потока) сильно влияют на зависимость. Как правило, для получения корреляции лучше использовать малые степени превращения реагента.

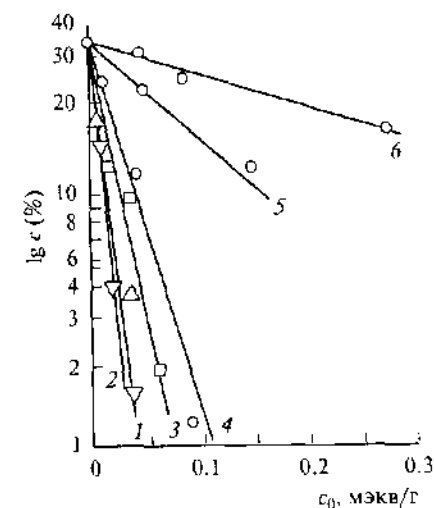


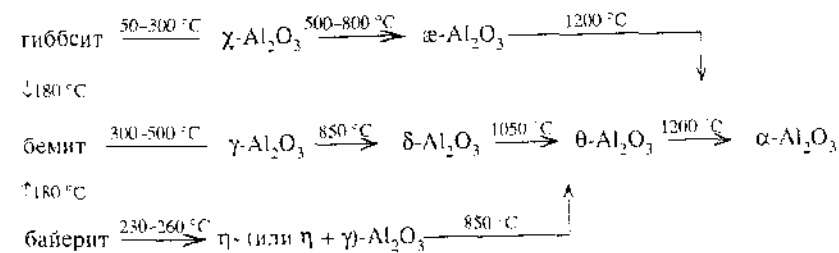
Рис. 6.4. Каталитическое титрование алюмосиликатного катализатора крекинга кумола ядами

1 – хинолин, 2 – хинальдин, 3 – пиррол, 4 – пиперидин, 5 – дециламин, 6 – анилин.

Концентрация:  $c$  – бензола,  $c_0$  – яда

Рассмотрим каталитические и кислотно-основные свойства различных оксидных катализаторов.

**Оксид алюминия.** Оксид алюминия широко применяют как носитель, реже – как катализатор. Его поверхность хорошо изучена, и свойства поверхности воспроизводимы. При прокаливании гидроксидов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (гиббит и байерит) и  $\text{AlOOH}$  (бемит) происходит серия термических превращений:



В катализе обычно применяют  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с высокоразвитой удельной поверхностью ( $100\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с низкой удельной поверхностью ( $0.5\text{--}3 \text{ м}^2/\text{г}$ ), который используется как высокотемпературный носитель.

При дегидратации поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выше  $500^\circ\text{C}$  в ИК-спектрах по данным разных исследователей, остаются полосы гидроксильных групп нескольких типов. После прокалывания при  $800^\circ\text{C}$  остается пять полос:  $3700, 3733, 3744, 3780$  и  $3800 \text{ см}^{-1}$ . Низкочастотные OH-группы ( $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$ ) объясняют либо образованием водородных связей, что маловероятно, либо разной координацией атомов Al. Высокочастотная OH-группа с часто-

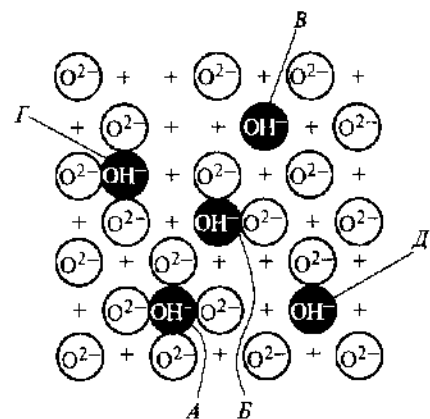


Рис. 6.5. Гидроксильные группы и другие центры на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по Дж. Перри

A–D – изолированные OH-группы различных типов. «+» – ионы  $\text{Al}^{3+}$  в слое, лежащем ниже поверхности

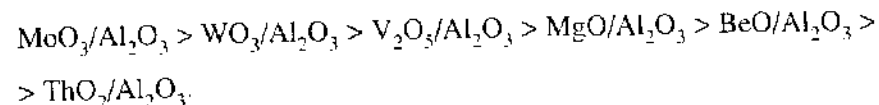
той колебания  $3800\text{ см}^{-1}$  имеет основные свойства; она реагирует с  $\text{CO}_2$ , образуя ион бикарбоната (см. выше, структура V). На рис. 6.5 показаны кислотные и основные центры разных типов на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Характерным свойством поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является наличие сильных электроноакцепторных центров, или центров Льюиса (на рис. 6.5 обозначены знаком «+»). Чистый оксид алюминия, по-видимому, не обладает кислотностью по Брэнстеду.

Эксперименты показывают, что в таких каталитических реакциях, как изомеризация олефинов по двойной связи или дегидратация спиртов, активными центрами катализатора являются кислотные центры Льюиса. Они отравляются пиридином или  $\text{H}_2\text{S}$ , образующими координационную связь с атомом Al.

Сильными кислотными центрами Брэнстеда обладает фторированный оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$ . Этот катализатор ускоряет реакции каталитического крекинга и изомеризации олефинов, активность в которых коррелирует с числом центров Брэнстеда и с содержанием фторида в интервале 0–7%. Данные по титрованию с индикатором показали, что катализатор содержит сильные протонные центры с  $pK < -13.3$ .

Хлорированный оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$  при высоком содержании хлора (до 15%) ускоряет крекинг и скелетную изомеризацию олефинов. Данные по ИК-спектрам адсорбированного пиридина показывают, что соотношение числа центров Брэнстеда и Льюиса в них равно 0.3. Это гораздо меньше того числа, которое было бы, если бы каждая адсорбированная молекула HCl образовывала протонные центры. Тем не менее наблюдалась хорошая корреляция между каталитической активностью и концентрацией хлора в катализаторе. По-видимому, и здесь активными центрами являются центры Брэнстеда.

Кислотная сила различных оксидов, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изменяется в ряду:



**Оксид кальция.** Оксид кальция является сильным твердым основанием. Максимум основности наблюдается после прокалывания при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Все центры на поверхности CaO имеют  $I_{10} > +7.2$ . Нет даже слабоосновных центров. Наиболее сильными являются поверхностные ионы  $\text{O}^{2-}$ , превращающиеся при адсорбции  $\text{CO}_2$  в карбонаты  $\text{CO}_3^{2-}$ . Далее идут сильноосновные  $\text{O}^{2-}$ -ионы, находящиеся вблизи поверхностных OH-групп и несколько менее основные OH-группы (полоса поглощения в ИК-спектре  $3770\text{ см}^{-1}$ ). Структура основных и слабокислотных (ион  $\text{Ca}^{2+}$ ) центров на CaO изображена на рис. 6.6.

Зависимость каталитической активности CaO от концентрации основных центров наблюдалась в реакциях Каннишаро и Тищенко (диспропорционирование альдегидов), в изомеризации соединений, содержащих основной кислород или основной азот, как, например, изомеризация 2-пропенилового эфира или аллиламина. В некоторых случаях проявляется активность и селективность в изомеризации олефинов (изомеризация *цис*-бутена в *транс*-бутен). Адсорбция  $\text{CO}_2$  на CaO полностью подавляет ее каталитические свойства.

Близкие к CaO каталитические и основные свойства обнаруживают такие оксиды, как MgO, SrO,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ . Детальное изучение структуры поверхности MgO позволило приписать различную основность и, следовательно, каталитическую активность ионам  $\text{O}^{2-}$  различной координации. Например, трехкоординированный ион  $\text{O}^{2-}$  на ребрах поверхности кристаллитов MgO обладает большей основностью, чем четырехкоординированный ион на плоской поверхности MgO.

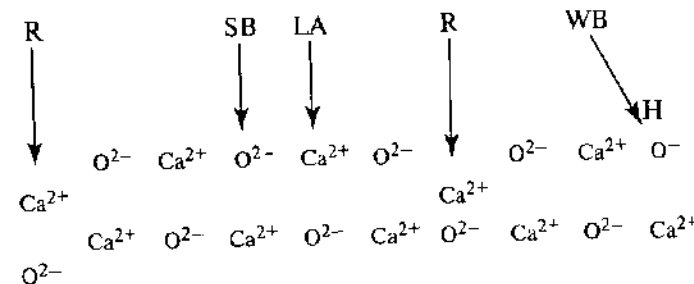


Рис. 6.6. Модель поверхности CaO

R – восстановительные центры, SB – сильные основные центры, LA – слабокислотные центры Льюиса, WB – слабоосновные центры

**Алюмосиликаты.** Смешанные оксиды, в особенности оксиды разновалентных металлов, имеют более высокую кислотность, чем простые оксиды. Это объясняется тем, что разница в зарядах на атомах металла в двух оксидах может быть компенсирована протоном, создающим устойчивую и высокую кислотность.

Среди всех кислотных катализаторов особое место занимают алюмосиликаты, являющиеся главными катализаторами наиболее крупномасштабного из каталитических процессов – крекинга углеводородов. На рис. 6.7 показана зависимость концентрации различных кислотных центров катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , прокаленного при  $500^\circ\text{C}$ , от состава. Кислотность по Льюису максимальна на чистом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и далее с ростом количества  $\text{SiO}_2$  снижается (кривая 2). Кислотность по Брэнстеду максимальна при 60–70%  $\text{SiO}_2$  (кривая 3). Полученная таким методом протонная кислотность отличается от кислотности, полученной методом ионного обмена (кривая 4). Очевидно, что кривая 3 характеризует не все брэнстедовские центры.

Центры Льюиса и Брэнстеда четко различаются по ИК-спектрам аммиака и пиридина (см. разд. 6.2), причем данные по адсорбции  $\text{NH}_3$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  согласуются между собой. С помощью такого метода было найдено, что брэнстедовская кислотность составляет ~26% от суммы брэнстедовской и льюисовской кислотности.

Строение кислотных центров алюмосиликатов объясняют изоморфным замещением четырехвалентного Si в решетке  $\text{SiO}_2$  на атомы трехвалентного Al (структура А). При этом атом Al стремится образовать центр,

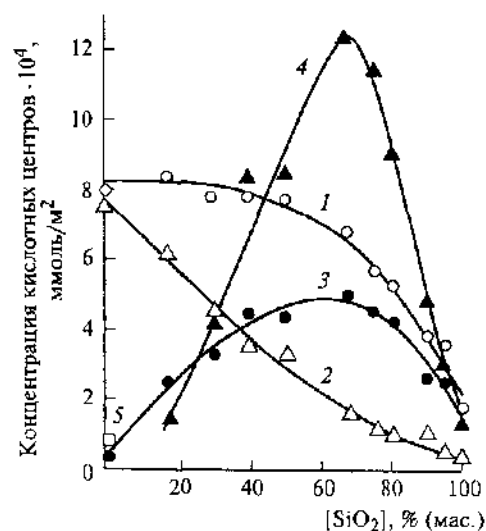
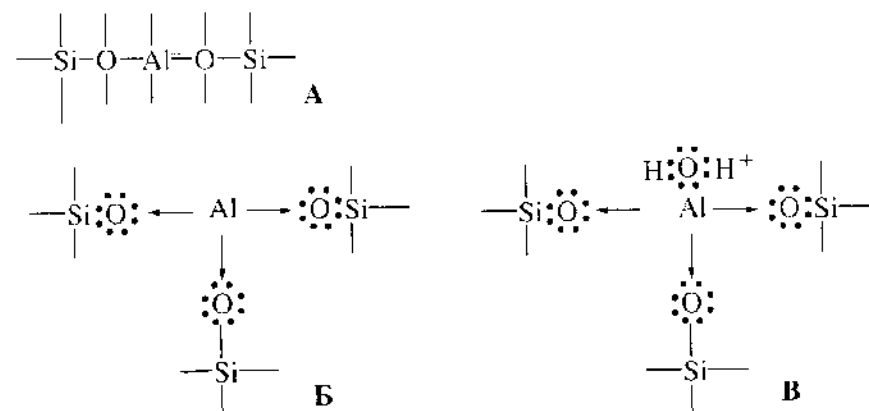


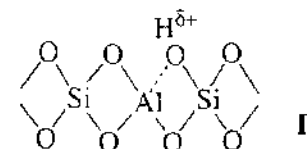
Рис. 6.7. Распределение кислотных центров в зависимости от содержания  $\text{SiO}_2$  в алюмосиликатах

1 – общая кислотность с  $H_0 < +1.5$ ; 2 – концентрация кислотных центров Льюиса; 3 – концентрация кислотных центров Брэнстеда ( $H_0 = 1 + 2$ ); 4 – концентрация кислотных центров, определенная методом ионного обмена с  $\text{HCOONH}_2$ ; 5 – адсорбция трифенилхлорметана на алюмосиликате при  $80^\circ\text{C}$

взаимодействующий с парой электронов для заполнения своей  $p$ -орбитали, давая центр Льюиса (структура Б), или провзаимодействовать с молекулой воды, давая центр Брэнстеда (структура В):

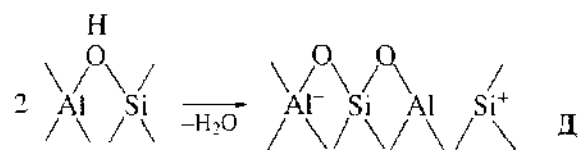


При нагревании алюмосиликата происходит дегидратация его поверхности и протоны фиксируются в каркасе цеолита:



Кислотный центр Брэнстеда – главный кислотный центр алюмосиликата – представляет собой гидроксильную группу, образованную вблизи атома Al, связанного с двумя кремниекислородными тетраэдрами (структура Г). Эта группа характеризуется ИК-полосами при  $3530\text{--}3620\text{ см}^{-1}$ . Структура центра Г изучена методом ЯМР. Расстояние между Al и O в центре Г составляет  $0.172\text{ нм}$ , между Al и H –  $0.238\text{ нм}$ ; длина связи в кислотной O–H-группе –  $0.1\text{ нм}$ .

Кислотный центр Льюиса возникает в алюмосиликате при удалении двух гидроксильных групп (в виде молекулы воды) с образованием трехкоординированных атомов Al и предположительно атомов Si с избыточным положительным зарядом (структура Д):



Сопоставление результатов селективного отравления алюмосиликатов аминами или натрием и индикаторного титрования с каталитической активностью показало, что крекинг углеводородов происходит на сильных брэнстедовских кислотных центрах с  $H_0 < -8.2$ , по некоторым данным – с  $H_0$  до  $-12.8$ . Дегидратация спиртов, по-видимому, протекает на сильных кислотных центрах Льюиса и Брэнстеда. Изомеризация бутенов требует более умеренно кислых центров.

Первоначально для крекинга углеводородов применяли аморфные алюмосиликатные катализаторы. В настоящее время повсеместно перешли на кристаллические алюмосиликаты – цеолиты или молекулярные сита. Об этом см. подробнее в разд. 6.4.

**Алюмосиликатные катализаторы.** Алюмосиликаты, используемые в крекинге углеводородов, представляют собой гелеобразные катализаторы, получаемые методом соосаждения. Самой распространенной технологией их производства является коагуляция в капле. При этом частицы получаются в удобной для большинства процессов сферической форме. Кроме того, метод коагуляции в капле позволяет легко организовать производство шариковых катализаторов по непрерывной схеме.

Для получения катализатора отдельно готовят растворы  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и жидкого стекла ( $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ). Раствор жидкого стекла готовят из силикат-глыбы, которую получают на стекольных заводах. Чтобы образовался прочный гель нужного состава, требуется медленное протекание коагуляции (5–15 с). Скорость коагуляции определяется температурой, pH раствора, в котором происходит осаждение, концентрацией солей. Исходный раствор должен содержать некоторый избыток кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Для процессов коагуляции в капле особенно важна точная дозировка растворов, поэтому она производится автоматически. Образовавшийся при смешении двух растворов алюмосиликатный золь попадает в распределительный конус и стекает в масло, где и разбивается на отдельные капли. Величина капели, определяющая величину гранул готового катализатора, зависит от диаметра выходного отверстия, скорости вытекания, поверхностного натяжения, вязкости масла. Коагуляция должна протекать за время падения капели через слой масла. Пройдя масло, шарики попадают в водный раствор солей, оставшихся от промывки предыдущих партий геля. При промывке

гель претерпевает синерезис, при котором он теряет интермицеллярную воду. Шарики сжимаются, что может привести к их разрушению. Для предотвращения разрушения шарики предварительно подвергают термической обработке горячим раствором солей, что упрочняет структуру геля.

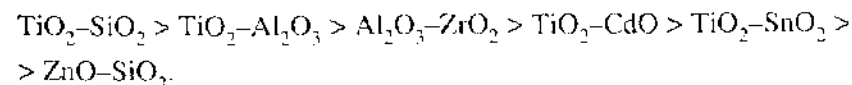
Полученный гель содержит в своем составе ионы  $\text{Na}^+$ , а для каталитической активности необходима кислотность, т. е. наличие ионов  $\text{H}^+$ . Поэтому полученные шарики подвергают обработке слабой кислотой либо раствором сульфата алюминия. Следы Na удаляют промывкой раствором аммониевой соли. Сушку алюмосиликатных шариков проводят в токе водяного пара, чтобы избежать деформации и нарушения прочности шариков. При прокаливании шариков из них удаляется остаточная вода и они приобретают значительную механическую прочность. Приготовленные таким способом алюмосиликатные шарики имеют диаметр 3–5 мм. Они содержат высокое (20–30%) или низкое (10–15%) количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Удельная поверхность 200–250 м<sup>2</sup>/г, пористость 0.5 см<sup>3</sup>/г.

**Другие бинарные оксиды.** Как сказано выше, многие бинарные оксиды имеют более высокую кислотность, чем простые оксиды, их составляющие. Согласно К. Танабе, существуют простые правила генерации кислотности в бинарных оксидах:

1. Координационное число (и валентность) для данного металла в простом оксиде сохраняется и в смешанном оксиде.
2. Координационное число (и валентность) иона кислорода главного оксида металла сохраняется и для всех ионов кислорода в бинарном оксиде.

Если эти постулаты соблюдаются, в бинарных соединениях оксидов появляются избыточные электростатические заряды. При этом, как показано выше для алюмосиликатов, избыточные отрицательные заряды формируют брэнстедовские центры, а избыточные положительные заряды – льюисовские центры.

Изучение 18 бинарных оксидов показало, что 14 из них обладают значительно большей кислотностью, чем составляющие их простые оксиды, с величиной  $H_0$  от +4.8 до –8.2. Кислотность бинарных оксидов уменьшается в ряду:

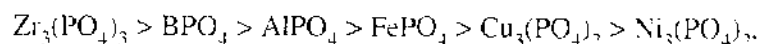


Хорошо изучены кремний-магниево системы  $\text{MgO-SiO}_2$  в связи с их использованием в качестве матриц для алюмосиликатных катализаторов крекинга. При содержании  $\text{MgO} < 10\%$  их кислотность невелика, но при больших содержаниях  $\text{MgO}$  число кислотных центров может достигать 0.8 ммоль/г, а  $H_0$  – от +2 до –3. При высокотемпературном прокаливании

$MgO-SiO_2$ , на нем возрастает число как сильных кислотных центров Льюиса, так и сильных основных центров.

Высокую кислотность имеет система  $TiO_2-SiO_2$ . Она проявляет также высокую каталитическую активность в аминировании фенолов и изомеризации бутенов по двойной связи. Наивысшая активность и кислотность достигаются при соотношении  $TiO_2 : SiO_2 = 1 : 1$  и при температуре прокаливания  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Кислотность фосфатов металлов слабее, чем кислотность алюмосиликатов, но сильнее, чем кислотность таких простых оксидов, как  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ . Фосфаты металлов использовали как катализаторы олигомеризации олефинов, протекающей по кислотному механизму. Число кислотных центров уменьшается в ряду:



Функция кислотности  $H_0$  на разных кислотных центрах изменяется в пределах от  $+3.3$  до  $-5.5$ . С ростом температуры прокаливания выше  $700\text{ }^\circ\text{C}$  кислотность уменьшается, что связано с образованием пирофосфатов.

**Гетерополиоксикислоты.** Высокой кислотностью и активностью обладают гетерополиоксикислоты (ГПК). Гетерополиоксикислотами называют соединения протона с комплексным анионом неорганических полиоксометаллатов – молибденовых, вольфрамовых, реже ванадиевых и др. Соответствующие соли называют гетерополисоединениями (ГПС). Структура некоторых гетерополианионов (ГПА) хорошо изучена. Это анионы Кеггина ( $XM_{12}O_{40}$ ), Сильвертона, Андерсона ( $XM_{12}O_{42}$ ), Линдквиста ( $XM_6O_{24}$ ), Во ( $XM_9O_{42}$ ), Даусона ( $XM_{18}O_{62}$ ), где  $M = Mo(VI)$  или  $W(VI)$ , а  $X$  – атом-комплексобразователь или гетероатом  $P(V)$ ,  $As(V)$ ,  $Si(IV)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $Ce(IV)$ .

Гетерополианионы (ГПА) содержат мостиковые связи  $M-O-M$ , которые образуют октаэдры  $MO_6$ , соединенные между собой вершинами, ребрами или (реже) гранями. На рис. 6.8,а показана структура наиболее распространенного гетерополианиона Кеггина ( $PW_{12}O_{40}$ )<sup>3-</sup> или ( $PMo_{12}O_{40}$ )<sup>3-</sup>. В этом полианионе 12 октаэдров  $WO_6$  окружают тетраэдр  $PO_4$ . В структуре ГПА существуют четыре атома кислорода разного окружения: один терминальный, два мостиковых и один внутренний. Атомы  $M$  в гетерополианионе можно заместить другими атомами. В анионе Кеггина часто замещают молибден на ванадий. Катионом в гетерополисоединении могут быть  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$  и др.

На рис. 6.8,б и в представлены вторичная и третичная структура ГПК ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ) и ее солей, а также третичная структура ее Cs-соли.

В подобных гетерополиструктурах кислотно-основные и окислительно-восстановительные, а соответственно и каталитические свойства могут из-

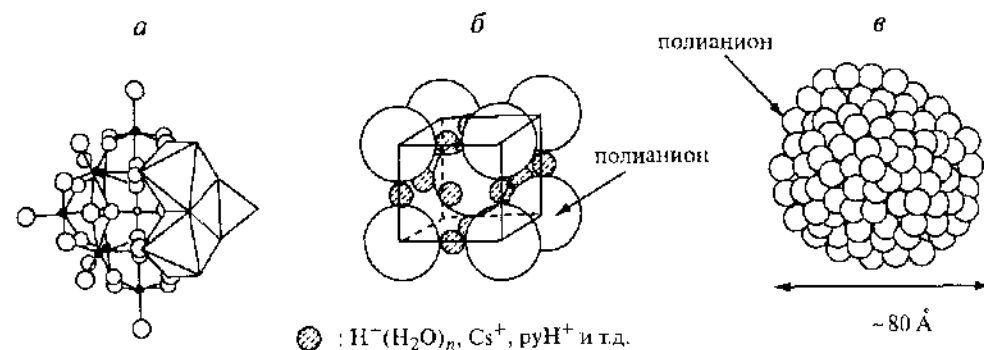


Рис. 6.8. Структура гетерополиоксикислоты

а – первичная структура аниона Кеггина  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ , б – вторичная структура ГПК ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ) и ее солей, в – третичная структура Cs-соли ГПК

меняться в широких пределах. Например, при замене  $Mo$  на  $V$  в анионе Кеггина уменьшается кислотность ГПК. Протонная кислотность ГПК может также изменяться в широких пределах путем нейтрализации (замещение) ионов  $H^+$  катионами в разной степени. Кислотно-каталитические жидкофазные процессы, основанные на ГПК-катализаторах, были осуществлены в промышленном масштабе. Это гидратация пропилена, изобутилена, бутенов, полимеризация тетрагидрофурана.

В твердом состоянии ГПК представляют ионные кристаллы, состоящие из большого гетерополианиона, катиона, кристаллизационной воды, иногда дополнительных молекул. При удалении воды образуется ультрамикropористая структура с порами размером  $\sim 1$  нм. Гетерополиоксикислоты могут быть нанесены на поверхность таких носителей, как  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ . Основные носители –  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  – стремятся разложить ГПК.

Кислотность твердых ГПК близка к кислотности 100%-й  $H_2SO_4$ . Для  $H_3PW_{12}O_{40}$  величина  $H_0 = -13.2$ , а для цезиевой соли  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  она достигает  $-12.5$ . Это выше кислотности алюмосиликатов и приближает ГПК по кислотности к сверхкислотам (см. разд. 6.5). Уникальные свойства цезиевой соли, кроме высокой кислотности, связаны с тем, что ион  $Cs^+$  имеет высокий ионный радиус (0.181 нм). Это способствует образованию ультрамикropористой структуры.

Твердые гетерополиоксикислоты, в том числе нанесенные, используют как катализаторы в алкилировании ароматических соединений, гидратации олефинов и в других реакциях кислотного типа. Еще шире их применение в реакциях, где необходимо сочетать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства катализатора. В  $Mo-V$ -гетерополисоедине-

ниях замена Mo на V увеличивает селективность в парциальном окислении (см. об этом подробнее в разд. 8.6).

## 6.4. ЦЕОЛИТЫ И ДРУГИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА

**Структура цеолитов.** В настоящее время аморфные шариковые алюмосиликаты еще применяют в качестве катализаторов крекинга, но в большинстве производств каталитического крекинга перешли на использование более активных и более селективных (по выходу бензина) катализаторов на основе кристаллических алюмосиликатов – цеолитов (молекулярные сита).

Термин «цеолит» был введен в 1756 г. А. Кронштедтом для описания природных минералов, которые при нагревании вспучиваются. Буквально он означает «кипящий камень». В настоящее время термин «цеолиты» применяют к природным и синтетическим кристаллическим алюмосиликатам, структура которых образована тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (окна) размерами 0,2–1,5 нм. В последних находятся молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , катионы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов, аммония, алкиламмония. Избыточный отрицательный заряд тетраэдрического алюминия в каркасной структуре должен быть скомпенсирован введением катионов, число положительных зарядов которых равно числу  $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдров. В частном случае таким катионом может быть и протон. Катализ на цеолитах был открыт в 1960 г.

Цеолиты – нестехиометрические соединения; их общая формула:  $M_{xm}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , причем всегда  $y > x$ . Это последнее правило (правило Левенштейна) объясняется запретом на образование связей  $\text{Al}—\text{O}—\text{Al}$ ; иначе говоря, не могут существовать соседние алюмокислородные тетраэдры. Известно более 40 минералов и около 150 синтетических цеолитов, различающихся структурой, размером каналов, соотношением  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ , называемым модулем цеолита. Различные виды цеолитов, применяющихся в катализе, перечислены в представленной далее таблице.

Система каналов цеолита может быть одно-, двух- и трехмерной и занимать до 50% объема кристалла. При низкой температуре они заполнены водой. При удалении воды многие молекулы –  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , углеводородные и другие органические молекулы – могут войти в каналы и полости цеолита. В связи с тем, что размеры каналов (см. таблицу) близки к размерам молекулы, цеолиты являются молекулярными ситами, могут избирательно пропускать и адсорбировать молекулы заданного размера. Молекулярно-ситовые свойства цеолитов определяются размерами и геометрией по-

Типы цеолитов			
Тип цеолита и формула элементарной ячейки	Средний размер каналов, нм <sup>1</sup>	Средний размер полостей, нм	Модуль цеолита, $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>2</sup>
Тип А $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	0,41 (3D)	0,66; 1,14	2,0–2,10
Тип X $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{384}] \cdot 260\text{H}_2\text{O}$ (87 > n > 83)	0,74 (3D)	0,66; 1,18	2,4–2,6 <sup>2</sup>
Тип Y $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{384}] \cdot 260\text{H}_2\text{O}$ (75 > n > 56)	0,74 (3D)	0,66; 1,18	3,4–5,6 <sup>2</sup>
Эрионит $(\text{K}_2\text{CaMgNa}_2)_3[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	0,36 × 0,52 (3D)	0,63; 1,30	6,0
Оффретит $\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	0,64 (1D) 0,36 × 0,52 (2D)	0,6; 0,74	7,0
Морденит $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	0,67 × 0,70 (1D)	–	1
ZSM-5 $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (n = 3+5)	0,51 × 0,56 – – 0,51 × 0,55 (3D)	–	20–100

<sup>1</sup> 1D, 2D, 3D – одно-, двух- и трехмерные структуры соответственно.

<sup>2</sup> Успехи в синтезе цеолитов позволили в последнее время синтезировать цеолиты с кристаллической структурой типа X или Y, но с модулем, отличным от указанного в таблице.

лостей и каналов, а также химическими свойствами, электростатическим потенциалом внутри полостей. Легко подсчитать, что поверхность больших полостей соответствует формальной удельной поверхности  $10^3$ – $10^4$  м<sup>2</sup>/г. В этом случае поглощение газов цеолитами правильнее было бы рассматривать не как адсорбцию, а как образование твердого раствора. Диффузия газов в цеолитах в ряде случаев имеет активированный характер.

На рис. 6.9 показана открытая структура из кубооктаэдров, содержащаяся в содалите и наиболее распространенных цеолитах типа А или фожазита (типа X и Y). Каждый кубооктаэдр, или содалитовая ячейка, содержит атомы Al или Si по углам и атом O вблизи середины каждой грани. Расстояние Al—O, равное 0,173 нм, на 0,002 нм больше, чем расстояние Si—O. Содалитовые ячейки соединяются между собой кислородными мостиками. В цеолитах типа А кубооктаэдры связаны четырехгранниками и организованы в решетку типа NaCl, где роль иона решетки выполняет кубооктаэдр (см. рис. 6.9). В цеолитах X и Y кубооктаэдры связаны между собой гексагональными призмами и образуют решетку типа алмаза.

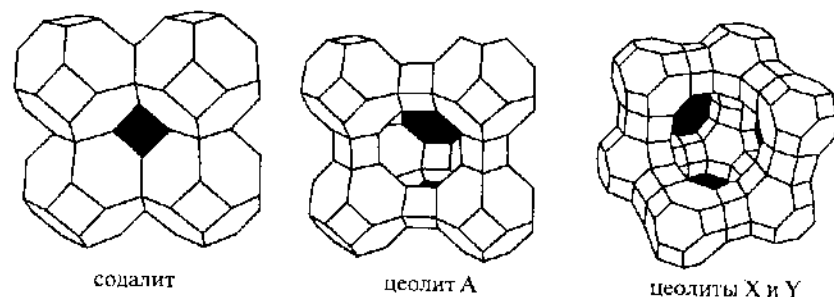


Рис. 6.9 Структура содалита и цеолитов А, X и Y

Структура цеолита А образуется путем связывания содалитовых ячеек двумя 4-членными кольцами. Структура цеолитов X и Y (фожазит) образуется путем связывания содалитовых ячеек двумя 6-членными кольцами.

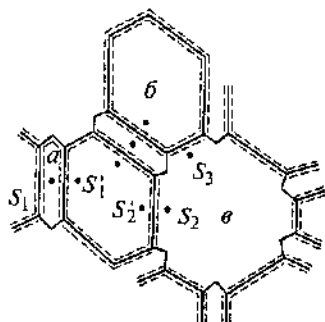


Рис. 6.10. Схема сечения фожазитной структуры (цеолиты X и Y)

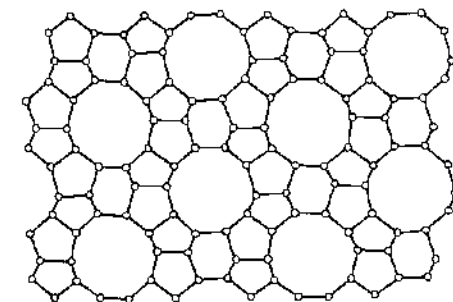
а – гексагональная призма, б – малая полость, в – большая полость,  $S_1, S_1', S_2, S_2'$  и  $S_3$  – места локализации катионов

Сечение фожазитной структуры (цеолиты X и Y) показано на рис. 6.10. В пространстве между кубооктаэдрами (в центре структур этих цеолитов на рис. 6.9) образуется большая полость. Ее диаметр у цеолитов типа А, X и Y примерно равен 1.2–1.3 нм, а объем –  $\sim 0.8$  нм<sup>3</sup>. Большие полости в цеолитах типа X и Y соединяются между собой окнами диаметром 0.9 нм, в цеолитах типа А – диаметром 0.42 нм. Пространство внутри кубооктаэдра называется малой полостью, ее диаметр 0.65 нм, объем  $\sim 0.15$  нм<sup>3</sup>. Шестиугольные окна между большой и малой полостями имеют размер  $\sim 0.2$  нм.

Цеолит ZSM-5 (zeolite “Socon Mobil”) не содержит больших полостей. Он представляет собой трехмерную пористую структуру (рис. 6.11), состоящую из прямых каналов и связывающих их зигзагообразных каналов. Диаметр 10-членных колец, являющихся сечениями прямых каналов цеолита ZSM-5<sup>А</sup> составляет 0.55 нм.

Рис. 6.11. Структура цеолита ZSM-5

Каналы в направлении [010], перпендикулярные плоскости чертежа, образуются 10-членными кольцами диаметром 0.55 нм



**Приготовление цеолитных катализаторов.** Для получения цеолитных катализаторов применяют гелевую или золевую технологию.

Сначала надо приготовить цеолит. Чаще всего в составе катализаторов крекинга применяется цеолит типа Y. В наиболее распространенном методе синтеза NaY смешивают растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaAl}_2\text{O}_4$  с зернами специального инициатора, приготовленного из силикатов и алюминатов натрия. Полученный раствор подвергают старению в течение 12–16 ч при 50 °С. Кристаллизация происходит в течение 10–20 ч при 150 °С, после чего суспензия должна быть быстро охлаждена ниже 70 °С, для того чтобы предотвратить превращение цеолита NaY в цеолит типа P, так как цеолит Y метастабилен. Кристаллизация цеолита – автокаталитический процесс. Ее скорость очень чувствительна к составу раствора. По окончании кристаллизации цеолит отделяют от материнского раствора фильтрацией и промывают.

В других методах получения NaY в качестве исходного сырья применяют  $\text{SiO}_2$  или каолиновую глину. В них кристаллизация также играет большую роль.

Для использования в качестве катализаторов кристаллиты цеолитов суспендируются в количестве 8–10% и больше в связующем материале. В ряде случаев в качестве связующего применяют аморфный алюмосиликат, о получении которого говорилось выше. Обработка природных алюмосиликатов (глины) в гидротермальных условиях также приводит к перекристаллизации части глинистого материала, сопровождающейся образованием в нем участков со структурой цеолита.

Гелевая технология получения шарикового цеолитсодержащего катализатора с алюмосиликатной связкой отличается от описанной выше тем, что в начальной стадии приготовления смешивают раствор силиката натрия (силикат-глыбы), водную суспензию цеолита NaY (или других цеолитов) и раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Цеолиты получают заранее гидротермальным синтезом. При нагревании гидрогель обрабатывают смесью растворов со-



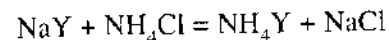
лей редкоземельных элементов и аммония для удаления из цеолита ионов натрия.

На большинстве заводов каталитического крекинга теперь применяют не шариковые, а микросферические цеолитсодержащие катализаторы, используемые в реакторах с кипящим слоем. В этом случае применяется не гелевая, а золевая технология. Для получения катализатора микросферической формы струю золя распыляют сжатым воздухом в слой формовочного масла. Образующиеся мельчайшие частицы геля остаются и в последующих стадиях: синерезиса, промывки, обработки солями. Сушку суспензии проводят в вертикальной распылительной сушилке в токе горячих дымовых газов, движущихся снизу вверх. Прокаливают микросферы в кипящем слое топочными газами в печи при 600–650 °С. Полученный катализатор имеет высокие механическую прочность и термостабильность. Преобладающий размер микросферы 40–100 мкм, насыпная плотность 0,7–0,8 г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность – ~500 м<sup>2</sup>/г.

**Активные центры в цеолитах.** В разд. 6.3 мы обсуждали строение центров Льюиса и Брэнстеда в аморфных алюмосиликатах. В цеолитах строение центров имеет особенности, связанные со структурой пор. Было отмечено, что тетраэдрически координированный атом алюминия в алюмосиликате несет отрицательный заряд. Однако компенсирующие катионы не являются частью решетки цеолита, в располагаются в особых позициях внутри пор и полостей. На рис. 6.10 показано, по данным рентгеноструктурных исследований, что в цеолитах типа X и Y катионы, компенсирующие заряд  $[AlO_4]^-$ , могут размещаться в трех основных позициях. В позиции  $S_1$ , расположенной в центре гексагональных призм, катионы имеют октаэдрическую координацию по отношению к атомам кислорода каркаса (16 мест на ячейку). В позиции  $S_2$  катионы находятся в центре шестичленных кислородных окон, соединяющих большие полости с малыми (32 места на ячейку). В позиции  $S_3$  катионы находятся в центре четырехчленных кислородных окон, соединяющих большие полости (48 мест на ячейку). Более тонкая дифференцировка касается положения относительно плоскости колец. Если позиция в центре шестичленного кислородного кольца выступает в сторону большой полости, говорят о центре  $S_2$ , если в сторону малой полости, говорят о центре  $S_2'$ . Аналогично позиция, расположенная в центре окна между содалитовой ячейкой и гексагональной призмой и выступающая в сторону малой полости, называется центром  $S_1'$ . В цеолитах типа A центры  $S_1$  отсутствуют.

Цеолиты обычно получают в натриевой форме (см. таблицу выше). Но для применения цеолита (по крайней мере для цеолита типа Y) в каталитическом крекинге его надо перевести в H-форму, т. е. обменять  $Na^+$  на  $H^+$ .

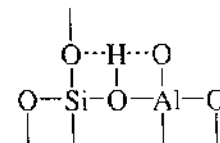
Это нельзя сделать путем прямой обработки кислотой, потому что при этом из решетки удаляется Al. Более легкий путь – обмен с аммониевой солью



с последующим прокаливанием при 350–400 °С для разложения иона  $NH_4^+$  на газ  $NH_3$  и  $H^+$ , который поддерживает структуру.

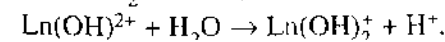
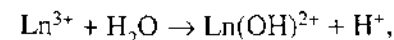
Протоны связываются с атомами кислорода, образуя OH-группы. По данным ИК-спектров, в цеолитах имеются четыре характерные области валентных колебаний OH-групп: 1) 3744–3750 см<sup>-1</sup>; 2) 3660–3720 см<sup>-1</sup>; 3) 3600–3660 см<sup>-1</sup> и 4) 3540–3580 см<sup>-1</sup>. Наиболее высокочастотная полоса относится к колебанию Si—O—H-группы, а низкочастотная – к O—H-колебанию в кислотном центре (структура Г, разд. 6.3). Именно этот протон и является кислотным центром Брэнстеда, обеспечивающим каталитическую активность.

В высококремнистых цеолитах наблюдались также широкие полосы с максимумами при 3200–3500 см<sup>-1</sup>. В цеолите HZSM-5 максимум наблюдается при ~3250 см<sup>-1</sup>. Эта полоса отнесена к делокализованному протону, расположенному между двумя (или тремя) атомами кислорода. Образование такого протона возможно во фрагментах с большими углами Si—O—Al (160–180°), которые типичны для высококремнистых цеолитов, но не для низкокремнистых цеолитов типа фожазита. Были предложены две структуры мостиковых OH-групп в цеолитах: структура типа Г (см. разд. 6.3) и структура



с большим углом Si—O—Al, типичная для цеолитов типа ZSM-5. Структура типа Г с обычным углом Si—O—Al характерна для цеолитов всех типов.

Брэнстедовская кислотность может быть введена также в цеолит и путем гидролиза ионообменных поливалентных катионов с последующей дегидратацией. Например, цеолит NaY можно обработать раствором солей редкоземельных элементов (обычно смесью хлоридов La, Ce, Nd и Pr), чтобы обменять ионы  $Na^+$  на ионы лантанидов  $Ln^{3+}$ . Полизарядные ионы  $Ln^{3+}$  быстро гидролизуются, создавая кислотные центры,



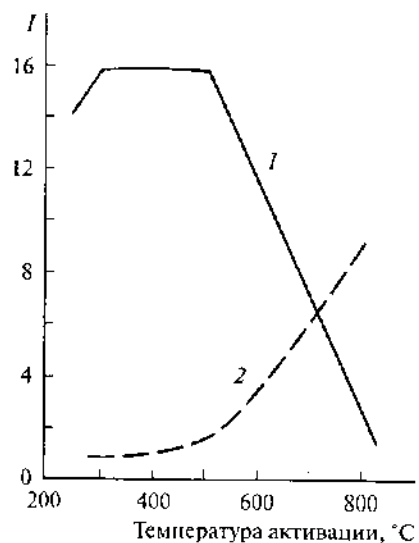
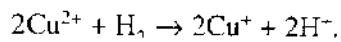


Рис. 6.12. Зависимость интенсивности ИК-полос поглощения (I) пиридина, характеризующих кислотность цеолитов по Брюнстеду (1) и по Льюису (2) от температуры активации

Редкоземельные катионы заполняют центры в решетке цеолита (см. рис. 6.10), что увеличивает их термическую и гидротермальную устойчивость.

Реже используют третий метод: восстановление иона металла, введенного в цеолит, до низшего валентного состояния:



Центры Брюнстеда после нагрева до более 400–500 °C подвергаются дегидроксилированию и образуют центры Льюиса, как показано в разд. 6.3 (структура Д), причем на два центра Брюнстеда образуется один центр Льюиса. На рис. 6.12 показано изменение числа кислотных центров Брюнстеда и Льюиса с ростом температуры активации цеолитов.

Максимальное количество сильнокислотных центров и максимальная активность цеолитов типа Y в реакции каталитического крекинга соответствуют соотношению  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  от 7 до 15. Напротив, в цеолитах ZSM-5, имеющих большой модуль, активность увеличивается с ростом содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это объясняется следующим образом. Выше мы отметили, что брэнстедовская кислотность определяется OH-группами, связанными с атомами Al, замещающими атомы Si в кислородном тетраэдре. Дальнейшее уточнение структуры кислотного центра было дано на основе концепции «следующих ближайших соседей» (СБС). Согласно правилу Левенштейна, каждый атом Al имеет четыре атома Si в соседних тетраэдрах. Каждый из этих атомов Si имеет также четыре атома Si или Al, а всего на-

чальный атом имеет девять следующих ближайших соседей. Самыми сильными протонными центрами являются OH-группы, связанные с атомом Al, у которого все девять следующих ближайших соседей – атомы Si.

Таким образом, по мере удаления Al из цеолита Y образуются более сильные, более изолированные центры СБС с максимумом по расчету их числа при  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 9\div 12$ . После максимума активность линейно уменьшается по мере удаления Al из решетки. В цеолите ZSM-5, в котором соотношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяется в пределах 20–100, все решеточные атомы Al являются изолированными центрами СБС, а активность и кислотность пропорциональны их числу.

При деалюминировании цеолита Y до определенного предела возрастает число СБС-центров и, следовательно, возрастает число сильных протонных центров, а также каталитическая активность в крекинге углеводородов. Кроме этого, возрастает гидротермальная устойчивость.

Используют три метода деалюминирования:

- 1) прокаливание с паром цеолита  $\text{NH}_3\text{Y}$ ;
- 2) химическое извлечение (экстракция) алюминия;
- 3) химическое замещение алюминия.

Хотя из этих трех методов легче всего осуществить деалюминирование при паровой обработке цеолита Y, обмененного с аммониевой солью, в таком процессе появляется большое количество соединений вне решеточного алюминия, которые мигрируют на поверхность, обогащая ее аморфной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , или блокируют каналы цеолита. Это приводит к повышенному образованию кокса и газа и снижает селективность крекинга. Более пригодна химическая экстракция Al с помощью минеральных кислот или таких хелатирующих экстрагентов, как ЭДТА, или сочетание этих двух методов. При деалюминировании кроме кислотности изменяется также пористая структура. Происходит и некоторая потеря кристалличности.

Прямой синтез цеолита типа Y до последнего времени ограничивался соотношением  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  не выше 5–6. Однако требовалось повысить его гидротермальную стабильность. Длительное время катализаторы USY (ультрастабильный Y) с повышенным соотношением  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  получали с высокой стабильностью, но с пониженной активностью. Усовершенствование методов деалюминирования, основанное на комбинации паровой обработки и химической экстракции Al, позволило решить обе проблемы. Удалось получить высокоактивные и стабильные цеолиты LAIY (low alumina Y) с соотношением  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  до 8.

**Каталитическая активность и кислотность цеолитов.** На рис. 6.13 показана зависимость каталитической активности цеолита от температуры их прокаливания в реакциях крекинга *n*-гексана, алкилирования бензола этиленом, диспропорционирования толуола и изомеризации 1-метил-2-этил-

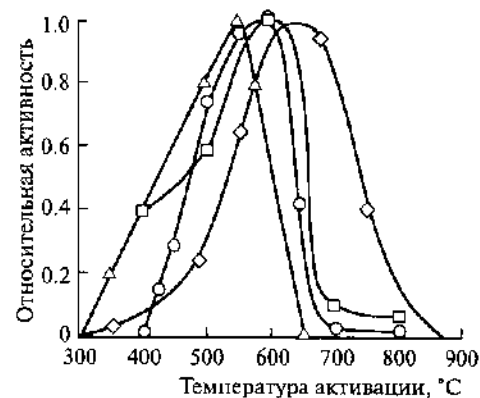


Рис. 6.13. Влияние температуры активации на относительную каталитическую активность

Реакции: O – алкилирование бензола этиленом, □ – диспропорционирование толуола, Δ – крекинг *n*-гексана, ◇ – изомеризация 1-метил-2-этилбензола

бензола. Активность появляется при температуре, когда из цеолита полностью удаляется аммиак. Кривая для крекинга похожа на кривую числа брэнстедовских центров (см. рис. 6.12), что указывает на кислотный механизм крекинга с участием брэнстедовских центров. Центры Льюиса могут принимать участие в инициировании реакции крекинга. В других реакциях возможно участие центров и Брэнстеда, и Льюиса. Связь каталитической активности в крекинге с числом сильных протонных центров в цеолитах доказана и в экспериментах по селективному отравлению цеолита при адсорбции оснований.

Изучение силы кислоты методом титрования *n*-бутиламином с индикатором показало, что в цеолите HY большая часть центров имела значение  $H_0$  от  $-6$  до  $-8$ , 20% слабокислотных центров – в интервале  $+3.3 > H_0 > -6$  и ~20% сильнокислотных –  $H_0 < -8.2$ . Цеолит типа X обладает более низкой кислотностью. Сильнокислотные центры типа СБС, по-видимому, и ответственны за каталитическую активность в крекинге углеводородов.

Формы NaX и NaY каталитически неактивны в крекинге. Напротив, цеолиты, обмененные на поливалентные, в частности на редкоземельные, ионы, обладают высокой каталитической активностью в реакциях крекинга углеводородов, алкилирования бензола этиленом, изомеризации *o*-ксилола, скелетной изомеризации алканов. В этих реакциях участвуют сильные протонные центры с  $H_0 < -8.2$ , образующиеся при гидролизе с участием форм  $\text{La}(\text{OH})_2^{2+}$  и  $\text{La}(\text{OH})_2^+$ , как указано выше. Цеолиты, содержащие ионы переходных металлов, применяют как катализаторы в окислительно-восстановительных реакциях.

Еще один вид цеолита – это силикалит, представляющий собой почти чистый  $\text{SiO}_2$  (соотношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 > 100$ ), но со структурой, подобной структуре ZSM-5. В нем очень мало кислотных OH-групп. В отличие от

других цеолитов, силикалит имеет гидрофобные, но органотфильные свойства. Его успешно используют для удаления органических веществ из воды. Титаносодержащие силикалиты обладают уникальными свойствами в жидкофазном окислении с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (См. об этом подробнее в разд. 8.9.) Молекулярно-ситовое действие цеолитов будет рассмотрено в разд. 10.2.

**Мезоструктурные материалы (МСМ).** Рассмотренные нами цеолиты имеют диаметр пор от 0.4 до 0.8 нм и относятся к микропористым твердым телам. В 1982 г. был получен кристаллический алюмофосфат APO с размерами пор немного больше 0.8 нм, а затем алюмофосфат ванадия типа VPI-5 с диаметром пор ~1.3 нм. Мезопористые материалы МСМ-5 были впервые получены в фирме «Мобил» (США) в 1992 г., которая сообщила о синтезе алюмосиликатов с однородным распределением пор диаметром ~4 нм. В общем виде термин «мезопоры» относится к порам диаметром от 2.0 до 50 нм.

Для получения мезопористых материалов в процессе синтеза в смесь добавляют органические поверхностно-активные вещества с гидрофильной «головкой» и длинным углеводородным «хвостом» переменной длины. В типичном синтезе раствор содержал 26% соли гексадецилтриметиламмония  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{—OH/Cl}$  (~30% гидроксида), который смешивают с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и раствором силиката, выдерживают 48 ч в автоклаве, промывают, сушат и прокачивают при 540 °C. Полученный материал имеет гексагональные каналы однородного диаметра ~4 нм и удельную поверхность ~1000 м<sup>2</sup>/г. Применение малоугловой рентгеновской дифракции показало наличие гексагональной решетки с большим кристаллическим параметром ~4.5 нм.

Синтез мезоструктур основан на способности поверхностно-активных веществ формировать сферические или цилиндрические мицеллы в водных растворах, в которых органическая часть направлена внутрь трубки. Анионы силикатов или алюминатов реагируют с полярной головкой поверхностно-активного реагента, образуя мицеллу. Конденсация силикатных групп ведет к образованию неорганического трубчатого полимера. Беспорядочно ориентированные палочкообразные мицеллы могут объединяться в жидкие кристаллы гексагональной конфигурации (механизм 1 на рис. 6.14). Органическая часть впоследствии выжигается при нагревании в воздухе; остаются полые силикатные или алюминатные цилиндры гексагонального устройства, формирующие структуру МСМ-41. По другому механизму (механизм 2 на рис. 6.14) упорядочивание гексагональных структур происходит лишь в условиях прокачивания.

Характер пористой структуры зависит от выбора поверхностно-активного вещества и условий синтеза. С ростом числа звеньев в углеводородной цепи от 8 до 12 и 16 средний диаметр пор Si—МСМ-41 возрастает от 1.8 до

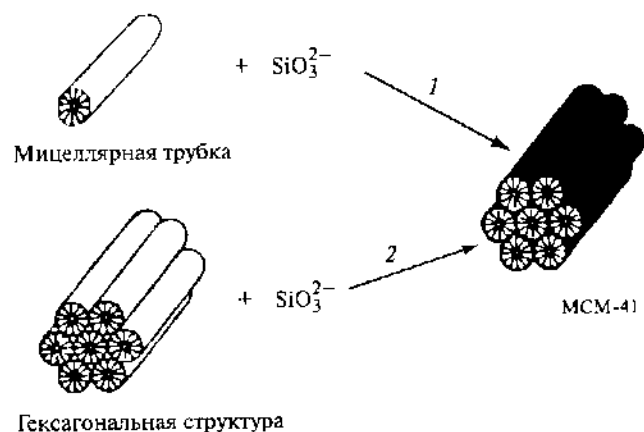


Рис. 6.14. Механизмы синтеза мезопористых структур MCM-41

3.7 нм. Таким методом было синтезировано большое количество материалов MCM-41 с соотношением Si:Al от 2 до 200. Как правило, объем и размер пор растут с ростом соотношения  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме гексагональной мезоструктуры (MCM-41) синтезированы кубическая (MCM-48) и слоистая (MCM-50) мезоструктуры с тем же диаметром пор – ~4.0 нм. Толщина стенки между порами составляет всего 0.5 нм, что соответствует двум монослоям  $\text{SiO}_2$ . Мезопористые материалы термостабильны до 900 °С, но разрушаются в водяном паре при 550 °С.

Брэнстедовская кислотность MCM-41, как и других алюмосиликатов, определяется наличием OH-групп, связанных с атомом Al. Считают, что эти атомы находятся на стенках мезопор и принадлежат вне решеточному Al. Их кислотная сила близка к кислотной силе цеолитов. Каталитическая активность мезоструктур в крекинге углеводородов несколько ниже активности цеолитов того же состава, но привлекательна их термостабильность в условиях глубокого крекинга.

Синтезированы и другие мезопористые структуры. Титаносиликаты Ti—MCM-41 и Ti—MCM-48 с мольным соотношением  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  от 20 до 160 имеют диаметр пор от 2.0 до 20 нм и обладают каталитической активностью в реакциях жидкофазного окисления. Ванадийсиликаты V—MCM-41 и V—MCM-48 с соотношением Si:Al = 10+160 были использованы в селективном окислении больших органических молекул. Синтезированы и несиликатные системы: мезопористые оксиды  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , ванадий-фосфорсодержащие оксиды.

Мезоструктуры только начинают применять в катализе, но, несомненно, что они имеют большие перспективы на будущее. Значительные размеры пор позволяют подвергать химическим превращениям крупные органические

ческие молекулы, диффузия которых к активным центрам мезопористых цеолитов затруднена. В порах мезоструктур можно иммобилизовать сложные металлосодержащие и каталитически активные комплексы, которые из-за своих размеров в других катализаторах могут размещаться только на внешней поверхности (см. разд. 7.5). Начаты работы по иммобилизации в мезопористых материалах биокатализаторов – энзимов и хиральных комплексов, способных провести асимметрический синтез.

**Глины.** Глины являются природными алюмосиликатами и в течение длительного времени их используют в качестве катализаторов или их компонентов. Природные глины: монтмориллонит  $\text{M}_{2/3}^{+} \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)^{\text{oct}}(\text{Si}_8)^{\text{tet}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  и галлузит  $(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$  применяли в качестве катализаторов крекинга с 1936 г. до тех пор, пока в 1950 г. они не были заменены синтетическими алюмосиликатами. Все природные глины содержат примеси оксидов:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO, CaO, MgO,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Глины имеют слоистую структуру, состоящую из параллельных алюмосиликатных пластин с разным соотношением Si:Al. Каждая пластина составлена из четырех оксидных или смешанных оксидно-гидроксидных слоев. Два внешних слоя – это слой ионов  $\text{O}^{2-}$ , составляющих часть тетраэдрического окружения атомов Si. Внутренние оксидно-гидроксидные слои завершают эти тетраэдры и образуют октаэдрическое окружение вокруг атома Al или Mg. Избыточный отрицательный заряд алюмосиликатных слоев компенсируется интерламеллярными (расположенными между слоями) гидратированными катионами – обычно  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др. Измерения кислотности глин показали наличие широкого набора кислотных центров с  $H_0$  от +6.8 до –8.2. По ИК-спектрам, на поверхности глин присутствуют кислотные центры как Льюиса, так и Брэнстеда. Каталитическая активность в крекинге углеводородов, как и в случае других алюмосиликатов, связана с сильными протонными центрами.

**Столбчатые глины.** К числу молекулярных сит нового типа относят также столбчатые глины (pillared clays).

Замещение межслойных катионов протонами и превращение глин в сильные кислотные катализаторы затруднены физическим «схлопыванием» глин при температуре выше 200 °С. Один из путей предотвращения такого схлопывания – внедрение в пространство между алюмосиликатными пластинами столбиков предпочтительно неорганического характера, которые позволяют алюмосиликатным пластинам оставаться в раздвинутом состоянии (рис. 6.15). Преимуществом подобных столбчатых глин является не только сохранение большого числа доступных кислотных центров, но и появление новых пор. Возникает молекулярно-ситовая двухмерная структура с прямоугольными порами размерами до 2 нм, т.е. размеры пор боль-

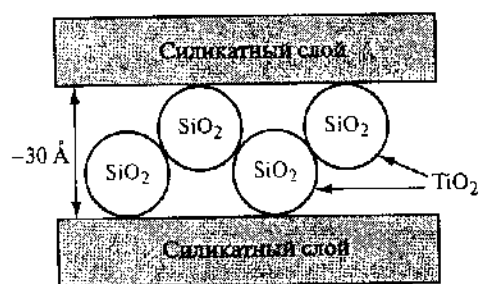


Рис. 6.15. Схема структуры столбчатой глины

ше, чем у цеолитов, и приближаются к размерам мезопор. Важно и то, что размеры пор можно регулировать.

Столбчатые глины были впервые получены в 1977 г. Столбики можно приготовить, используя различные реагенты: органические, металлоорганические и неорганические. Чаще всего применяют неорганические комплексные ионы, особенно поливалентные катионы  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  и  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ . Их можно получить из многих растворов путем соответствующего подбора pH; для  $Al^{3+}$  нужно, чтобы соотношение  $OH:Al$  было меньше 2,3. При ионном обмене их с катионами и протонами в межслойном пространстве глины малые катионы замещаются большими и происходит раздвижка слоев. При дегидратации и прокаливании образуются термически стабильные столбики, составленные из мостиковых связей  $-O-Al-O-$  и  $-O-Zr-O-$ . Термическая стабильность образовавшихся столбчатых глин достигает  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , в некоторых системах –  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

В настоящее время получены также столбчатые глины со столбиками на основе  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Ga_2O_3$  и др. Кремний не образует поликатионов, способных к ионному обмену, однако научились делать и столбики из  $SiO_2$ , используя Si-органические соединения. Si-Cr-O-столбики позволили получить межслойное расстояние 4,7 нм, а Fe-Al-O-столбики – до 6 нм. Таким образом, были получены мезопористые материалы с разным размером пор. Их удельная поверхность – от 300 до  $720\text{ м}^2/\text{г}$ .

Столбчатые глины содержат кислотные центры как Брэнстеда, так и Льюиса. С ростом температуры прокаливании, как и у цеолитов, у глин растет кислотность по Льюису. Сила льюисовских центров столбчатых глин даже несколько выше, чем цеолита типа Y.

Каталитическая активность таких глин близка к активности цеолитов, однако они быстрее отравляются коксом. Очень высокая селективность столбчатых глин на основе Al была получена в реакции алкилирования толуола метанолом с образованием *n*-ксилола; она значительно превышала селективность цеолита ZSM-5. Такой эффект объясняют как наличием пор соответствующего размера, так и умеренной кислотностью, препятст-

вующей изомеризации продукта реакции. В случае конверсии метанола в углеводороды (см. об этом в разд. 6.7) большая селективность была достигнута на Zr-содержащих столбчатых глинах.

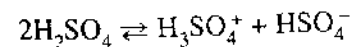
Применялось также нанесение на столбчатые глины ионов переходных металлов и просто металлов. Нанесение ионов  $Cu^{2+}$  на столбчатую глину позволило получить катализатор очистки выхлопных газов автомобилей, нанесение Pt – катализатор скелетной изомеризации алканов, а нанесение Co–Mo – катализатор гидроочистки.

## 6.5. СВЕРХКИСЛОТЫ И СВЕРХОСНОВАНИЯ

**Гомогенные сверхкислоты.** Существуют жидкости, для которых функция кислотности  $H_0$  более отрицательна, чем для концентрированных водных растворов сильных кислот, таких, как  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ . Эти жидкости называют *сверхкислотами*, или *суперкислотами*. Примерами являются 100%-я  $H_2SO_4$  ( $H_0 = -12$ ), безводная фторсульфовая кислота  $HSO_3F$  ( $H_0 = -15$ ), смесь  $HF + SbF_5$  ( $H_0 = -17$ ), 7%-й раствор  $SbF_5$  в  $HSO_3F$  ( $H_0 = -19,4$ ). Эквивалентную смесь  $HSO_3F + SbF_5$  называют магической кислотой. Понятие «сверхкислота» введено Р. Гиллеспи в 1968 г. За открытие ряда сверхкислот и их исследование Дж. Ола в 1994 г. был удостоен Нобелевской премии.

В последнее время стало принято называть сверхкислотами системы, превосходящие 100%-ю  $H_2SO_4$  не только по кислотности, но и по каталитической активности в типичных кислотных реакциях (алкилирование, изомеризация и др.).

Сверхкислотность обусловлена исключительной слабостью взаимодействия с протоном соответствующих анионов ( $HSO_4^-$ ,  $SbF_6^-$  и др.). Причиной более высокой протонной активности сверхкислот является меньшая экранированность сольватированного протона. Теплота сольватации протона в воде с образованием  $(H_2O)_6H^+$  равна  $261\text{ ккал/моль}$ , а в серной кислоте при ее диссоциации по схеме



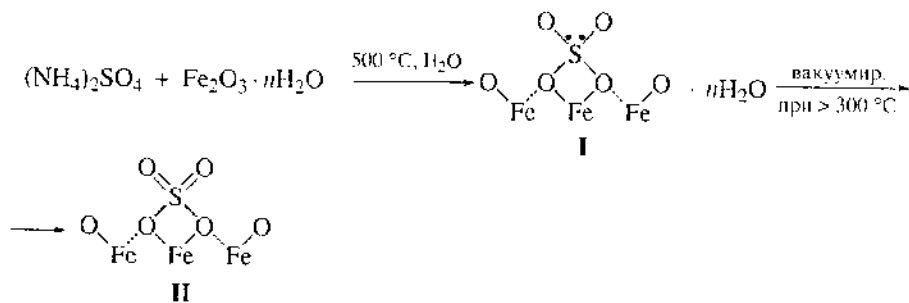
теплота сольватации равна  $239\text{ ккал/моль}$ .

В среде сверхкислот протонируются вещества, обычно не проявляющие основных свойств, например углеводороды. Это явление используют в практическом катализе (алкилирование по Фриделю–Крафтсу, гидрирование углеводородов и др.). В этих случаях по протонно-кислотному механизму протекает реакция, которая обычно протекает по-другому, например по окислительно-восстановительному механизму (гидрирование).

**Гетерогенные сверхкислоты.** Вслед за гомогенными в 1980-х годах были открыты гетерогенные сверхкислоты: сульфатированные оксиды. Такие сверхкислоты, как  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  и  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , были получены пропиткой гидроксидов  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  соответственно растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Оказалось, что модифицирование оксида анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  (а также анионами  $\text{WO}_4^{2-}$ ) повышает каталитическую активность  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмосиликатов и не изменяет активность  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{CrO}_3$ . В настоящее время для синтеза сверхкислот  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  используют: 1) модифицирование соответствующих гидроксидов соединениями серы с последующим прокаливанием при 500–700 °С; 2) синтез из соответствующих сульфатов; 3) одностадийный синтез по золь-гелевой методике.

Сила кислоты  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , определенная индикаторным методом,  $H_0 < -16$ , что в 10 000 раз выше кислотности 100%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ее каталитическая активность в десятки раз превосходит активность  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Значения  $H_0$  от  $-16$  до  $-14$  показали сверхкислоты  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Большое влияние на кислотность сульфатированных оксидов оказывают концентрация и степень окисления серы на поверхности оксида. Так, в ряду:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  – только два первых соединения способны формировать сверхкислотные центры. Максимум кислотности и каталитической активности достигается на  $\text{ZrO}_2$  примерно при монослойном покрытии поверхности анионами  $\text{SO}_4^{2-}$ .

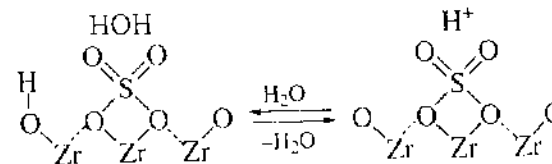
Изучение строения сверхкислотных центров методами ИК-спектроскопии и рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) показало наличие на поверхности оксидов бидентатно связанных сульфатных групп. Образование сверхкислотного комплекса для системы  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  можно представить следующей схемой:



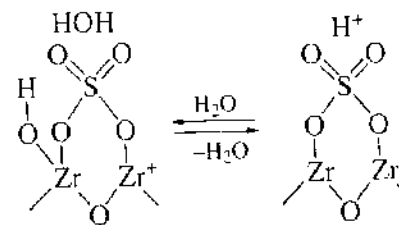
После удаления структурной воды образуется комплекс **I**, а затем комплекс **II**, в котором сульфат, по ИК-спектрам, напоминает сульфат в органических соединениях. В первой структуре сульфат имеет ионную форму, а во второй – ковалентную форму с двойными связями  $\text{S}=\text{O}$ . Атом Fe при этом образует октаэдрическую структуру, в которой одно из шести коор-

динационных мест вакантно и обеспечивает кислотность центров Льюиса, что доказывается спектром адсорбированного аммиака или пиридина.

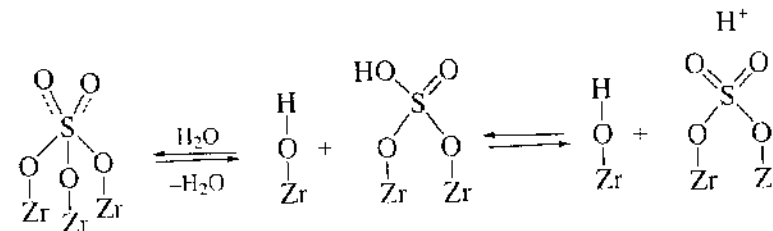
Для наиболее изученной системы  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  предложены структуры с монодентатно



бидентатно



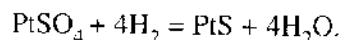
и тридентатно связанными сульфатными группами



При высокой степени дегидратации преобладают кислотные центры Льюиса. Кислотным центром Брэнстеда является, по-видимому,  $\text{OH}$ -группа с делокализованным  $\text{H}^+$  на поверхности  $\text{ZrO}_2$ , кислотность которой повышается за счет электроноакцепторных свойств группы  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Сульфатированные оксиды имеют высокую каталитическую активность в реакциях, катализируемых кислотами. Скелетная изомеризация алканов, которая не катализируется даже 100%-й серной кислотой, катализируется сверхкислотами  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  или  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  даже при комнатной температуре. При введении добавок оксидов Fe, Mn или Ga каталитическая активность  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  в скелетной изомеризации *n*-бутана возрастает на три порядка.

Следует, правда, отметить, что сверхкислоты отличаются повышенным коксообразованием при каталитических превращениях углеводородов. Для того чтобы избежать дезактивации, в катализатор изомеризации *n*-пентана  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  вводят платину. На таком катализаторе дезактивации не наблюдалось в течение более 1000 ч. В некоторых реакциях при введении добавок платины происходило повышение активности и селективности. Обратной стороной введения Pt является снижение кислотности катализатора за счет восстановления иона  $\text{SO}_4^{2-}$  и образования сульфида



Катализатор  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  оказался активным также в ацилировании ароматических углеводородов, для которого до этого был известен только гомогенный кислотный катализатор  $\text{AlCl}_3$ , а цеолиты не показали каталитической активности. Твердые сверхкислоты оказались активными также в алкилировании изобутана бутенами и *o*-ксилола стирилом, дегидратации спиртов, конверсии метанола в углеводороды, изомеризации бутена-1, изомеризации циклопропана в пропилен, гидрокрекинга гексадекана, полимеризации эфиров.

**Гетерогенные сверхоснования.** К гетерогенным сверхоснованиям относят твердые тела, показывающие высокое положительное значение  $H_0$ . Например, было найдено, что  $\text{Na}/\text{MgO}$  ( $\text{MgO}$  с напыленным  $\text{Na}$ ) имеет значение  $H_0 > +35$ .  $\text{Na}/\text{MgO}$  был значительно активнее  $\text{MgO}$  в изомеризации 1-гексена и 1-пентена. Катализатор  $\text{Na}-\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обработанный  $\text{NaOH}$ , а затем  $\text{Na}$ ) показал  $H_0 > +37$ . Это намного выше  $H_0$  таких основных оксидов, как  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  ( $H_0 > +26.5$ ). Этот катализатор был значительно активнее в изомеризации олефинов, чем  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Важно, что на твердых сверхоснованиях, в отличие от твердых сверхкислот, не образуется кокса.

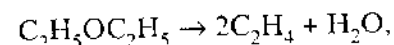
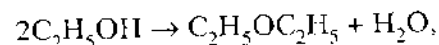
## 6.6. ДЕГИДРАТАЦИЯ СПИРТОВ

Наиболее многотоннажными каталитическими процессами, протекающими по кислотному механизму, являются крекинг и алкилирование углеводородов. Они будут рассмотрены в гл. 10, посвященной процессам нефтехимии и нефтепереработки. В этой главе обсуждаются другие кислотные процессы: дегидратация спиртов и синтез углеводородов из метанола.

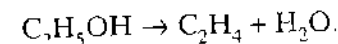
**Катализаторы.** Дегидратация спиртов (как и другие реакции дегидратации) является одним из старейших каталитических процессов, известных

еще в конце XVIII в. (Дж. Пристли). Дегидратация спиртов является типичным кислотным процессом и ускоряется кислотными оксидами:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и другими, алюмосиликатами, алюмофосфатами и т. п. Ряд данных показывает, что активными центрами дегидратации являются кислотные центры Льюиса. Катализаторы малочувствительны к действию ядов и легко регенерируются.

Считается, что дегидратация – двухстадийный процесс, протекающий через промежуточное образование эфира:



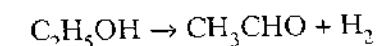
хотя возможен, по-видимому, и прямой процесс:



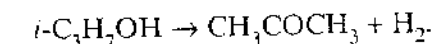
При снижении температуры выход эфира возрастает.

На  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разложение этанола протекает при 250–350 °С почти со 100%-й селективностью в этилен и воду. На многих других оксидах основного ( $\text{CaO}$ ) или электронного ( $\text{ZnO}$ ) характера селективность смещена в сторону образования

альдегида:

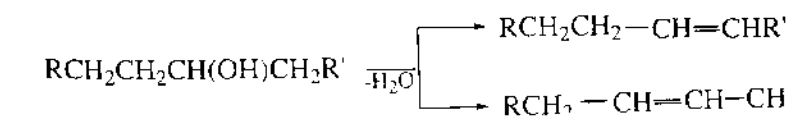


или кетона:

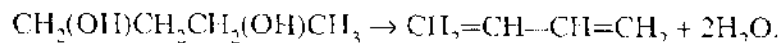


Таким образом, по селективности разложения спиртов можно судить о природе активной поверхности катализатора, является ли она кислотной, основной или электронной (окислительно-восстановительной).

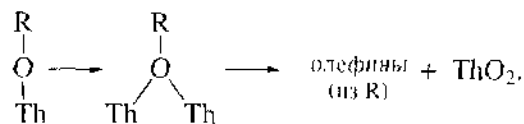
Дегидратацию этанола используют для препаративного получения чистого этилена. Процесс ведут при 300–400 °С на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Вторичные спирты при дегидратации могут превращаться в два изомерных олефина:



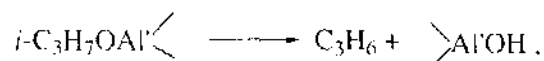
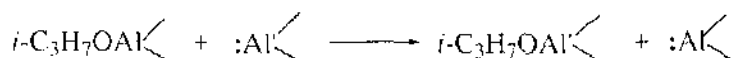
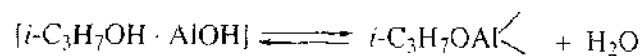
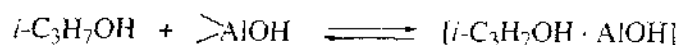
При дегидратации гликолей на тех же катализаторах получаются диены



**Механизм.** Поверхностные алкоксидные группировки, согласно данным ряда авторов, образуются на поверхности оксидов при дегидратации спиртов. Кинетика разложения поверхностных линейных и мостиковых алкоксидов совпадает с кинетикой выделения газообразных продуктов при дегидратации спирта, например на  $\text{ThO}_2$ :

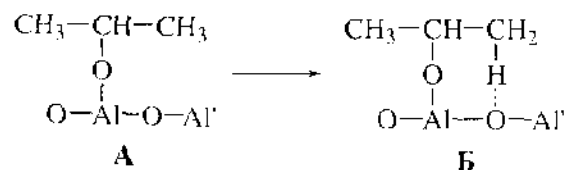


В разд. 3.4 отмечена возможность протекания катализа по ассоциативному механизму с участием прочнохемосорбированных молекул. Такой механизм был впервые открыт на примере дегидратации изопропилового спирта на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Прочнохемосорбированным соединением является алкоксид. Реакция протекает через четыре стадии:



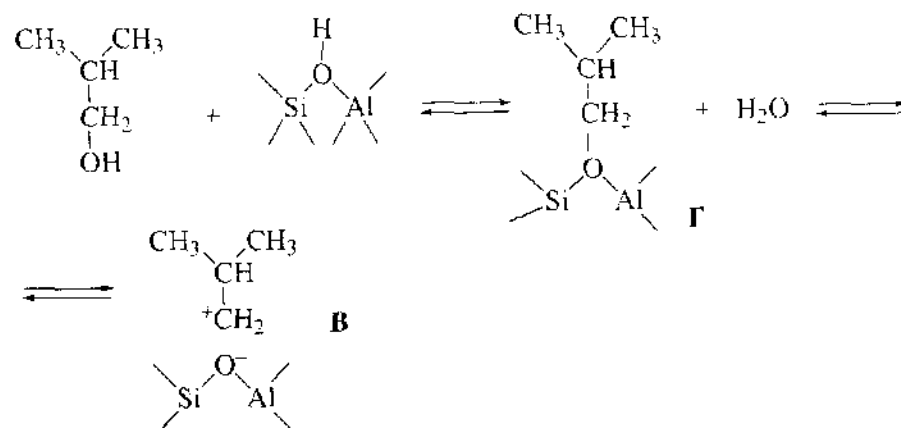
Здесь в скобках показаны поверхностные комплексы; Al, Al' – разные центры на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На первой стадии образуется ассоциативный комплекс, а третья стадия (возможно, лимитирующая) представляет собой поверхностную диффузию изопропоксидных групп к другому активному центру –  $\text{:Al}^{\leftarrow}$ , включающему также атом поверхностного кислорода:



Водородно-связанные комплексы (**Б**) и алкоксидные группы (**А**) в основном и покрывают поверхность в стационарных условиях. Образование же пропилена (заключительная стадия реакции) происходит с участием как кислотных, так и основных центров.

Поиски карбениевых ионов при дегидратации спиртов вели методами ИК-спектроскопии *in situ* и  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Дегидратация изобутанола на цеолите H-ZSM-5, согласно данным ЯМР, протекает с образованием олигомеров бутилена и изобутилена, а также воды. Однако эти вещества не выходят в газовую фазу. Молекула спирта, по-видимому, находится в месте пересечения каналов цеолита HZSM-5. Наблюдавшееся распределение метки  $^{13}\text{C}$  между атомами С в молекуле спирта и в продуктах реакции указывает на возможное образование короткоживущего иона карбеня (**В**). При этом алкоксид (**Г**) или изопронилсилильный эфир является промежуточным соединением в дегидратации изобутанола.



Образование иона карбеня на цеолите HY более вероятно, чем на цеолите HZSM-5 из-за большей диэлектрической постоянной и более высокой нуклеофильности. При дегидратации трифенилкарбинола на кислых катализаторах обнаружен устойчивый ион  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ . В подобных же условиях из трифенилметана ион  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$  не образуется.

## 6.7. ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

**Катализаторы и условия процесса.** В ходе поисков методов получения моторного топлива из природного газа в 1976 г. фирма «Мобил» в США сообщила о разработке процесса превращения метанола в углеводороды на





На основе узкопористых цеолитов SAPO введя за процессом MTG был изобретен процесс MTO (methanol-to-olefins) – селективное превращение метанола в низшие олефины. Катализатором служит силикоалюмофосфатный цеолит SAPO-34. Благодаря наличию трехмерной системы узких пор диаметром 0,43 нм (более узких, чем в ZSM-5) и высокой кислотности цеолита SAPO-34 в газовую фазу выходят углеводороды  $C_1$ – $C_3$  (из олефинов – этилен и пропилен), а во внутрикристаллическом пространстве остаются линейные и разветвленные углеводороды  $C_4$ – $C_8$ . В отличие от HZSM-5, ароматические углеводороды на SAPO-34 не образуются.

В 2004 г. фирма LIOR (США) сообщила о создании крупнотоннажного производства этилена и пропилена из метанола (до 400 тыс. т/год  $C_2H_4$ ). Селективность по  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  достигала 80%. Такую селективность обеспечивают малые размеры пор (0,4 нм) в алюмофосфатном катализаторе.

Процесс MTO протекает при 420 °С и отличается уникальной селективностью по олефинам. Катализатор SAPO-34 устойчив до 1000 °С, а в присутствии водяного пара – до 600 °С. Однако он быстро дезактивируется вследствие заполнения внутренних пор олигомерами.

## Глава 7. КАТАЛИЗ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

### 7.1. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Структура  $d$ -орбиталей.** В предыдущей главе мы рассмотрели кислоты и основания Льюиса. Кислота Льюиса содержит вакансию в координационной сфере, способную присоединять молекулу, атомы которой имеют законченную электронную оболочку. Координационная связь в особенности характерна для комплексных соединений переходных металлов, в которых центральный атом металла способен образовать большее число связей, чем это допускает высшая формальная валентность.

Мы уже упоминали об особой роли переходных элементов в катализе. Она связана с наличием валентных  $d$ -орбиталей. Внешними заполненными электронными уровнями атомов переходных металлов являются  $d$ -электронные уровни ( $d$ -орбитали). Специфические свойства углового и радиального распределения  $d$ -орбиталей, отличающие их от  $s$ - и  $p$ -орбиталей (рис. 7.1), определяют особые химические свойства атомов переходных металлов как в объеме кристалла, так и на его поверхности.

Изолированный атом переходного металла имеет поле сферической симметрии. В нем существуют пять  $d$ -орбиталей одинаковой энергии (соответствующие квантовые числа:  $l = 2$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2$ ). Изображение их угловой зависимости в общем произвольно, так как она проявляется лишь при снятии вырождения под внешним воздействием. Учитывая последнее, принято выбирать следующие линейные комбинации пяти  $d$ -орбиталей (см. рис. 7.1). Если орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  имеют максимальную электронную плотность (квадрат модуля волновой функции) по осям координат  $x$ ,  $y$  и  $z$ , т. е. направленную по осям октаэдра, то орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  направлены по биссектрисам углов между осями координат. Группу орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  называют  $t_{2g}$ -орбиталями, а группу орбиталей  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  –  $e_g$ -орбиталями.

Радиальное распределение  $R(r)$  волновых функций переходного металла ( $d$ -орбиталей) отличается от радиального распределения  $s$ - и  $p$ -орбиталей (рис. 7.1) большей диффузностью, большей трехмерной делокализацией по сравнению с более локализованными  $s$ - и  $p$ -орбиталями.

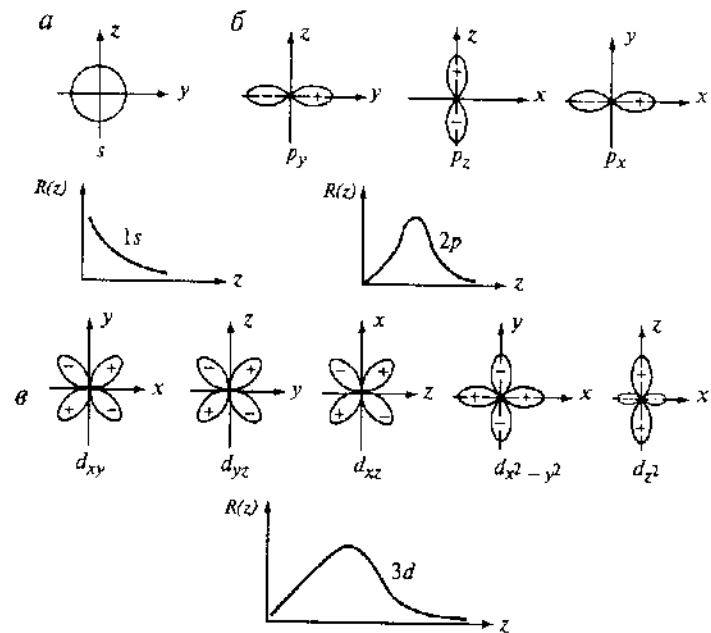


Рис. 7.1. Схематическое изображение углового распределения ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) и радиального распределения  $[R(r)]$  атомных волновых функций

а)  $s$ -электроны, б)  $p$ -электроны, в)  $d$ -электроны

Во всяком случае это справедливо при сравнении  $3d$ -орбиталей с  $1s$ - и  $2p$ -орбитальями.

**Теория кристаллического поля.** Под влиянием внешнего воздействия происходит снятие вырождения  $d$ -орбиталей. Приближенной теорией, показывающей, как влияют симметрия и напряженность внешнего поля на вырождение  $d$ -уровней, является теория кристаллического поля, первоначально предложенная Г. Бёте (1929 г.). В этой теории рассматривается штарковское расщепление уровней  $d$ - или  $f$ -электронов центрального атома в поле лигандов. Лигандом называют частицу (атом, анион или молекулу), находящуюся в координационной сфере, т. е. в непосредственной близости к центральному иону металла, и взаимодействующую с ним. Центральный атом и лиганды образуют комплекс. Лиганды в теории кристаллического поля рассматривают как точечные источники внешнего электрического поля без учета структуры их электронных орбиталей. Возможностью образования ковалентной связи полностью пренебрегают. Развитие теории кристаллического поля позволило объяснить химические и магнитные свойства ионов в кристаллах, оптические спектры, спектры ЭПР и другие особенности соединений переходных металлов.

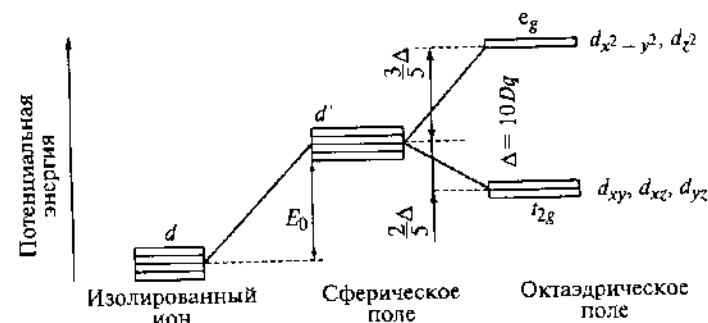


Рис. 7.2. Расщепление  $d$ -уровня изолированного иона в октаэдрическом поле

Характер расщепления исходного  $d$ -уровня и заполнения расщепленных  $d$ -орбиталей электронами зависит от симметрии комплекса и свойств лигандов. В случае сферически симметричного поля, созданного отрицательными зарядами, воздействующими на ион переходного металла, его энергетический  $d$ -уровень лежит выше, чем в изолированном ионе, на величину  $E_0$  (рис. 7.2). В реальном изолированном комплексе или комплексе, находящемся в твердом теле, кристаллическое поле всегда имеет симметрию ниже сферической. Расщепление  $d$ -орбиталей происходит таким образом, что их средняя энергия остается равной энергии  $E_0$  в сферическом поле.

Если центральный ион окружен шестью лигандами, расположенными по осям октаэдра, то происходит отталкивание между их электронами и электронами  $e_g$ -орбиталей  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ . В результате такого отталкивания энергия этих орбиталей повышается по сравнению с энергией исходного пятикратно вырожденного  $d$ -уровня; в то же время  $t_{2g}$ -орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  становятся энергетически более выгодными. Происходит расщепление исходного  $d$ -уровня на две группы подуровней (см. рис. 7.2): нижняя группа состоит из трехкратно вырожденных  $t_{2g}$ -орбиталей, верхняя группа – из двукратно вырожденных  $e_g$ -орбиталей. Величину общего расщепления, т. е. расстояние между  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -уровнями, обозначают через  $\Delta$ , или  $10Dq$ , и называют параметром расщепления кристаллическим полем. Средняя энергия  $d$ -электронов  $E_0$  сохраняется, поэтому два верхних уровня расположены на  $(3/5)\Delta = 6Dq$  выше исходного нерасщепленного  $d'$ -уровня, а три нижних уровня – на  $(2/5)\Delta = 4Dq$  ниже исходного  $d'$ -уровня  $E_0$ .

При тетраэдрическом окружении центрального иона его  $t_{2g}$ -орбитали расположены ближе к центральному иону, чем  $e_g$ -орбитали. Поэтому три  $t_2$ -уровня лежат на  $(3/5)\Delta$  выше исходного пятикратно вырожденного  $d$ -уровня в сферическом поле, а два  $e$ -уровня – на  $(2/5)\Delta$  ниже исходного

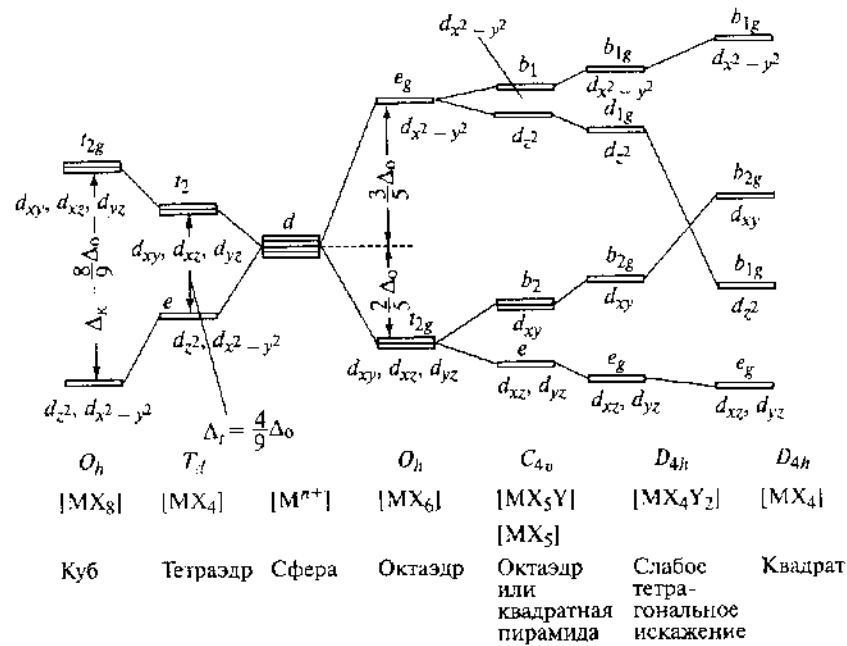


Рис. 7.3. Расщепление  $d$ -уровня иона металла в полях разной симметрии

$d$ -уровня (рис. 7.3). Общее расщепление  $\Delta_t$  в этом случае меньше, чем расщепление  $\Delta_o$  в октаэдрическом поле тех же лигандов:

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o \quad (7.1)$$

Можно также показать, что в случае кубического окружения

$$\Delta_k = 8/9 \Delta_o \quad (7.2)$$

На рис. 7.3 показано, каким образом происходит расщепление при дальнейшем понижении симметрии комплекса, в том числе с разными лигандами. Например, в квадратной пирамиде (группа симметрии  $C_{4v}$ ) энергии двух  $e_2$ -орбиталей уже не будут одинаковыми: электрон на  $d_{z^2-y^2}$ -орбитали сильнее отталкивается от лигандов, чем электрон на  $d_{xy}$ -орбитали. В результате энергия  $d_{z^2-y^2}$ -орбитали повышается, а энергия  $d_{xy}$ -орбитали понижается. Расщепляется и  $t_{2g}$ -уровень на два уровня:  $b_2$ -орбиталь ( $d_{xy}$ ) и  $e$ -орбиталь ( $d_{xz}, d_{yz}$ ). В тетрагональном и квадратном комплексах (группа симметрии  $D_{4h}$ ) расщепление возрастает. Дальнейшее понижение симметрии приведет к снятию вырождения всех пяти  $d$ -орбиталей.

Рассмотрим теперь, к каким результатам приведет последовательное заполнение электронами  $d$ -орбиталей. При распределении электронов по

$d$ -уровням в комплексах конкурируют две тенденции: 1) стремление электронов занять более стабильные орбитали и 2) стремление электронов расположиться по разным орбиталим без спаривания спинов (правило Хунда, или принцип максимальной мультиплетности). Первая из них обусловлена кристаллическим полем, т.е. электростатическим отталкиванием, вытесняющим электроны (например, в октаэдрическом комплексе – на нижние  $t_{2g}$ -орбитали). Вторая тенденция связана с обменным взаимодействием: стабилизация атомной системы при обменном взаимодействии возрастает с ростом числа электронов, имеющих параллельный спин и размещенных по одному на каждой из вырожденных орбиталей. В сильном поле лигандов ( $\Delta$  велико) преобладает первая тенденция – образование низкоспиновых комплексов, в слабом поле ( $\Delta$  мало) – вторая тенденция – образование высокоспиновых комплексов. Для каждого данного иона металла существует некоторое значение  $\Delta$ , выше которого образуются низкоспиновые комплексы, а ниже – высокоспиновые. Низкоспиновая конфигурация реализуется, если энергия спаривания  $P$  (разность энергий межэлектронного взаимодействия в низкоспиновой и высокоспиновой конфигурациях, деленная на число спаривающихся электронов) меньше  $\Delta$ . Если же  $P > \Delta$ , реализуется высокоспиновая конфигурация.

При одинаковых лигандах

$$P(d^6) < P(d^7) > P(d^4) > P(d^5).$$

т.е. комплексы сильного поля легче всего образуются для конфигурации  $d^6$  (ионы  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ).

Величину  $\Delta$  обычно не рассчитывают, а определяют экспериментально из анализа молекулярных спектров (см. разд. 7.2). Ионные комплексы преимущественно соответствуют слабым полям, а ковалентные – сильным полям. Эмпирически был найден «спектрохимический» ряд лигандов, в котором они расположены в порядке возрастания  $\Delta$ :

$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < \text{диэтилтиофосфат} < NO_2^- < \text{мочевина} < OH^- < ONO^- < HCOO^- < \text{оксалат} < H_2O < O^{2-} < \text{малонат} < SCN^- < \text{этилендиаминтетраацетат} < N_3^- < O^{2-} < \text{аминоацетат} < \text{пиридин} < NH_3 < \text{этилендиамин} < N_3^- < S^{2-} < SO_3^{2-} < NO_2^- < \text{фенантролин} < CN^-$ .

Атомы лиганда, осуществляющие координацию с атомом металла, здесь выделены или поставлены в скобки. В этот ряд можно включить и поверхностные атомы кислорода оксидов, если считать их лигандами, связанными с атомом переходного металла. По спектральным данным, для группы  $AlO^-$  величина  $\Delta$  лежит между  $\Delta_{Cl^-}$  и  $\Delta_{ZnO}$ , а для группы  $SiO^-$  – между  $\Delta_{ZnO}$  и  $\Delta_{FeO}$ .

Для оксидов и гидроксидов двухвалентных металлов  $M^{2+}$  (как и для комплексов  $M^{2+}$  с кислородсодержащими лигандами в растворах) параметр  $\Delta$  составляет  $7500\text{--}12\,500\text{ см}^{-1}$  (0,9–1,6 эВ или 80–140 кДж/моль), для соответствующих комплексов трехвалентных металлов он равен  $13\,500\text{--}21\,000\text{ см}^{-1}$ , а для четырехвалентных ( $Pt^{4+}$ ) –  $\sim 30\,000\text{ см}^{-1}$ . В кислородных соединениях переходных металлов 4-го периода ( $3d$ -элементы) комплексы сильного поля образуются только для конфигурации  $d^0$ . Азотсодержащие лиганды могут образовывать комплексы сильного поля с переходными металлами с другим числом  $d$ -электронов. Критическое значение  $\Delta$ , отвечающее переходу от слабого поля к сильному, лежит в спектрохимическом ряду приблизительно между  $H_2O$  и  $NH_3$ . В 5- и 6-м периодах чаще образуются низкоспиновые комплексы; величины  $\Delta$  для них на 30–70% выше.

Заметим, что величины  $\Delta$ , как и все энергии перехода между  $d$ -уровнями, находятся в видимой области спектра. Энергии  $d$ - $d$ -переходов равны 1–2,5 эВ. В 1928 г. С.З. Рогинский обратил внимание на то, что катализаторами окислительно-восстановительных реакций являются преимущественно окрашенные соединения. Это наблюдение Рогинского получило рациональное объяснение: хорошими катализаторами являются вещества с  $d$ - $d$ -переходами в видимой области спектра.

При заполнении первыми  $d$ -электронами нижних  $t_{2g}$ -орбиталей в октаэдрическом поле происходит выигрыш энергии по сравнению со сферической конфигурацией. Это энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Если ион переходного металла имеет в октаэдрическом поле лигандов конфигурацию  $d$ -орбиталей  $(t_{2g})^m(e_g)^n$  ( $m$  и  $n$  – соответственно числа электронов на  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталях), то

$$\text{ЭСКП} = \Delta_o (4m - 6n)/10 = (4m - 6n)Dq. \quad (7.3)$$

Для тетраэдрической конфигурации  $(e^m(t_2)^n)$

$$\text{ЭСКП} = \Delta_t (6m - 4n)/10 = (6m - 4n)Dq. \quad (7.4)$$

В табл. 7.1 показаны заполнение электронами  $d$ -орбиталей в комплексах октаэдрической конфигурации и ЭСКП в долях  $\Delta$  (без учета взаимодействия между электронами). Из таблицы видно, что ЭСКП в слабом октаэдрическом поле лигандов максимальна для конфигураций  $d^3$  и  $d^8$  и минимальна для  $d^5$ , а в сильном поле максимальна для  $d^6$ .

В табл. 7.2 приведены значения ЭСКП для различных конфигураций в приближении слабого поля, рассчитанные по формулам типа (7.3) и (7.4). Из табл. 7.1 и 7.2 видно, что в любом слабом поле лигандов имеет место стабилизация  $d$ -электронов кристаллическим полем для ионов в случае

Таблица 7.1. Распределение  $3d$ -электронов в октаэдрических комплексах

Число $3d$ -электронов	Ион металла	Высокоспиновые электроны (слабое поле)			Низкоспиновые электроны (сильное поле)		
		$t_{2g}$	$e_g$	ЭСКП (доля $\Delta$ )	$t_{2g}$	$e_g$	ЭСКП (доля $\Delta$ )
0	$Ti^{3+}, Sc^{3+}, Ca^{2+}$			0			0
1	$Ti^{3+}, V^{3+}$	↑		0,4	↑		0,4
2	$Ti^{2+}, V^{3+}$	↑↑		0,8	↑↑		0,8
3	$V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}$	↑↑↑		1,2	↑↑↑		1,2
4	$Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{4+}$	↑↑↑	↑	0,6	↑↓↑↑		1,6
5	$Mn^{2+}, Fe^{3+}$	↑↑↑	↑↑	0	↑↓↑↓↑		2,0
6	$Fe^{2+}, Co^{3+}$	↑↓↑↑	↑↑	0,4	↑↓↑↓↑↓		2,4
7	$Co^{2+}, Ni^{2+}$	↑↓↑↑↑	↑↑	0,8	↑↓↑↑↑↓	↑	1,8
8	$Ni^{2+}$	↑↓↑↓↑↓	↑↑	1,2	↑↓↑↓↑↓	↑↑	1,2
9	$Cu^{2+}$	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑	0,6	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑	0,6
10	$Zn^{2+}, Cu^+$	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓	0	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓	0

Таблица 7.2. Энергия стабилизации кристаллическим полем  $3d$ -электронов в приближении слабого поля (в единицах  $Dq$ )

Электронная конфигурация	Треугольник $D_{3h}$	Тетраэдр $T_d$	Квадрат $D_{4h}$	Квадратная пирамида $C_{4v}$	Октаэдр $O_h$
$d^0$	0	0	0	0	0
$d^1$	3,86	2,67	5,14	4,57	4,0
$d^2$	7,72	5,34	10,28	9,14	8,0
$d^3$	10,92	3,56	14,56	10,00	12,0
$d^4$	5,46	1,78	12,28	9,14	6,0
$d^5$	0	0	0	0	0
$d^6$	3,86	2,67	5,14	4,57	4,0
$d^7$	7,72	5,34	10,28	9,14	8,0
$d^8$	10,92	3,56	14,56	10,00	12,0
$d^9$	5,46	1,78	12,28	9,14	6,0
$d^{10}$	0	0	0	0	0

всех переходных металлов, кроме ионов с конфигурацией  $d^0$  ( $Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}$ ),  $d^5$  ( $Fe^{3+}, Mn^{2+}$ ) и  $d^{10}$  ( $Cu^+, Zn^{2+}$ ). Отсутствие ЭСКП сближает эти ионы с ионами непереходных металлов с таким же значением заряда и радиуса. Ионы с конфигурациями  $d^0$ ,  $d^5$  и  $d^{10}$  имеют более симметричное окружение. В сильном поле такими свойствами обладают ионы с конфигурациями  $d^0$  и  $d^{10}$ , а ионы с конфигурацией  $d^5$  стабилизированы кристаллическим полем.

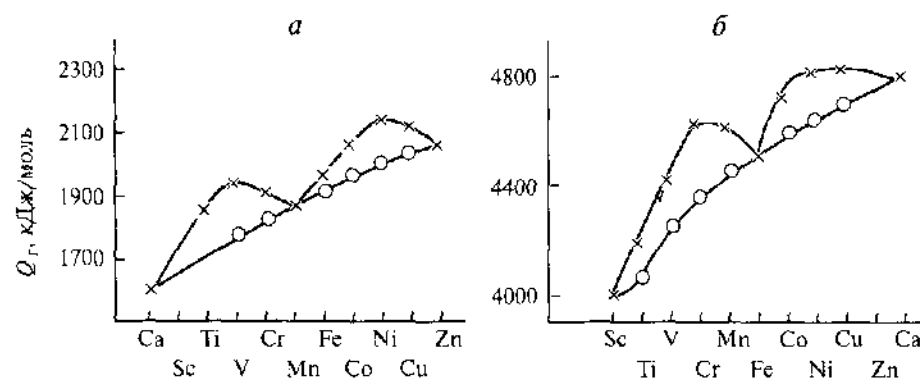
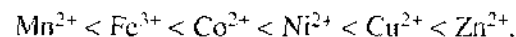


Рис. 7.4. Теплоты гидратации ( $Q_r$ ) водных комплексов двухвалентных (а) и трехвалентных (б) ионов переходных металлов 4-го периода

× – экспериментальные данные, о – данные за вычетом ЭСКП

Теория кристаллического поля объяснила многие свойства комплексов и твердых соединений переходных элементов. Она хорошо описывает их электронные спектры. Двухпиковая кривая изменения ЭСКП в ряду ионов переходных металлов, отраженная в табл. 7.2, проявляется в изменении различных свойств комплексов и твердых соединений переходных металлов. На рис. 7.4 приведены экспериментальные данные по теплотам гидратации  $Q_r$  водных комплексов двух- и трехвалентных ионов 3d-элементов. Экспериментальные данные (крестики) располагаются на кривой с минимумом, отвечающим конфигурации  $d^5$  ( $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ), и с двумя максимумами. Если же вычесть ЭСКП, «исправленные» значения  $Q_r$  (кружки) расположатся на плавной кривой, поднимающейся к концу периода. Этот основной вклад в устойчивость комплекса определяется притяжением лигандов к остову иона металла сферической симметрии. Устойчивость комплексов двухвалентных ионов металлов 4-го периода почти со всеми лигандами растет в ряду:



Очевидно, это относится и к кислородным комплексам, в том числе к связи ионов металла с ионами кислорода в твердом теле.

Теория кристаллического поля позволила объяснить структуру твердых соединений переходных металлов, в особенности оксидов. Из табл. 7.2 видно, что октаэдрическая конфигурация отвечает большей ЭСКП, чем тетраэдрическая. В наиболее распространенных гетерогенных катализаторах – соеди-

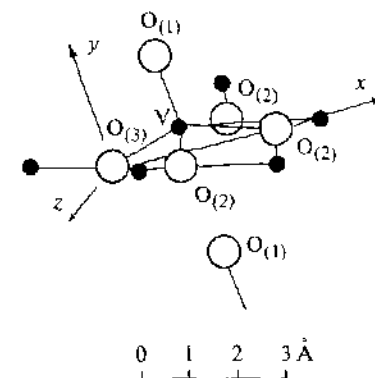


Рис. 7.5. Структура связей V–O атома ванадия в оксидной решетке

нениях переходных металлов – катион находится в центре более или менее правильного октаэдра. Это структуры типа NaCl ( $TiO$ ,  $VO$ ,  $MnO$ ,  $MnS$ ,  $CoO$ ,  $FeO$ ,  $NiO$ ), типа NiAs ( $FeS$ ,  $NiS$ ,  $CoS$ ), типа пирита ( $MnS_2$ ,  $FeS_2$ ,  $CoS_2$ ,  $NiS_2$ ), рутила ( $NiCl_2$ ), корунда ( $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$ ), типа  $Mn_2O_3$ ,  $CrCl_3$  и шпинели ( $Mn_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ ). Для ионов  $d^5$  ( $Cr^{3+}$ ) и  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ) ЭСКП октаэдрической и тетраэдрической конфигураций максимально различаются. Поэтому тетраэдрическая координация для этих элементов в твердом теле почти не наблюдается. Тетраэдрические структуры – сфалерит ( $ZnS$ ,  $CuCl_2$ ), вюрцит ( $ZnS$ ,  $ZnO$ ), флуорит ( $VO_2$ ) – и тетраэдрические центры в шпинелях наблюдаются в тех системах, где разница ЭСКП тетраэдра и октаэдра невелика ( $d^1$  и  $d^6$ ) или же где ЭСКП вообще отсутствует ( $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ ). Например, в ряду сульфидов  $MnS$  ( $d^5$ ) кристаллизуется в тетраэдрической решетке сфалерита, сульфиды же соседних элементов  $VS$  ( $d^3$ ),  $CrS$  ( $d^4$ ) и  $NiS$  ( $d^8$ ) – в гексагональной решетке типа NiAs.

Оксиды с катионом в конфигурациях  $d^0$  и  $d^1$  (оксиды  $Mo$ ,  $V$ ,  $Ta$ ,  $Nb$ ) часто кристаллизуются в сильноискаженных структурах. Например, в  $V_2O_5$  ион  $V^{5+}$  связан с пятью атомами кислорода ( $O_{(1)}-O_{(5)}$ ) связями разной длины: 0.158, 0.178, 0.188, 0.202 и 0.279 нм (рис. 7.5); шестой ион ( $O_6$ ) находится на более далеком расстоянии. Максимальные искажения структуры наблюдаются на поверхности.

**Эффект Яна–Теллера.** Г.А. Ян и Э. Теллер показали, что для любой многоатомной системы при электронном вырождении в нелинейной симметричной конфигурации ядер всегда найдутся такие ядерные смещения, которые при наличии электронно-колебательного взаимодействия приводят к появлению конфигурации более низкой симметрии (эффект Яна–Теллера). И.Б. Берсукер применил эффект Яна–Теллера для объяснения структуры низкосимметричных комплексов переходных металлов. Снятие вырождения в полях более низкой симметрии, чем октаэдрическая или тетраэдрическая, приводит к образованию конфигураций, обладающих и более низкой симметрией, и более низкой энергией.

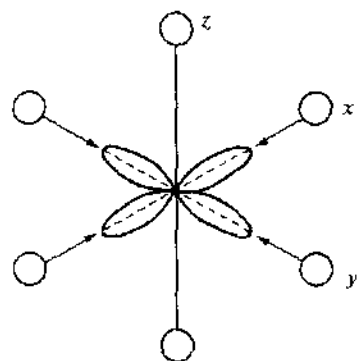


Рис. 7.6. Схема связей в комплексе иона с конфигурацией  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ )

Эффектом Яна–Теллера обуславливается тот факт, что соединения переходных металлов часто кристаллизуются в структуре с пониженной симметрией. Например, ион  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом окружении имеет электронную конфигурацию  $d^9 = t_{2g}^6 e_g^3$  (см. табл. 7.1 и рис. 7.2). Ион с конфигурацией  $d^{10}$  обладает сферической симметрией. Ион  $d^9$  отличается от него наличием дырки в  $d$ -оболочке, которая может находиться на одной из  $e_g$ -орбиталей:  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали или  $d_{z^2}$ -орбитали. В первом случае в направлении  $x$  и  $y$  заряд ядра меньше экранирован, лиганды (анионы) притягиваются сильнее и поэтому связи по осям  $x$  и  $y$  короче, чем по оси  $z$  (рис. 7.6). Во втором случае, наоборот, связь будет короче по оси  $z$ . Опыт показывает, что для  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuVt}_2$  и  $\text{CuI}_2$  осуществляется первый случай: образуется искаженная октаэдрическая (т. е. тетрагональная,  $D_{4h}$ ) структура с двумя длинными и четырьмя короткими связями. Например, в  $\text{CuCl}_2$  четыре связи  $\text{Cu}-\text{Cl}$  имеют длину 0.230 нм, а две связи  $\text{Cu}-\text{Cl}$  длину 0.295 нм. В такой решетке происходят расщепление уровней  $t_{2g}$  и  $e_g$  (см. рис. 7.3) и дополнительная стабилизация кристаллическим полем. Предельным случаем будет полное удаление двух дальних лигандов с образованием квадрата. Это, действительно, наблюдается в  $\text{CuO}$  со структурой тенорита. Структуры с четырьмя короткими и двумя длинными связями, аналогичные  $d^9$ -системам, встречаются в высокоспиновых комплексах ионов с конфигурацией  $d^7$  ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) и в низкоспиновых комплексах ионов с конфигурацией  $d^7$  ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ).

В высокоспиновых октаэдрических комплексах ионов с конфигурациями  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^6$  и  $d^7$  и в низкоспиновых комплексах ионов с конфигурациями  $d^4$  и  $d^5$  ян-теллеровские отклонения кристаллической структуры от правильного октаэдра значительно меньше. Это вызвано тем, что оси симметрии  $t_{2g}$ -орбиталей ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ ) не направлены к лигандам. Поэтому несимметричное заполнение  $t_{2g}$ -орбиталей электронами значительно меньше влияет на длину связей, чем заполнение  $e_g$ -орбиталей ( $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ ). Не будет откло-

нений у структур с полностью (или наполовину) заполненной оболочкой  $t_{2g}$  и с пустой оболочкой  $e_g$ , а также у высокоспиновых комплексов ионов с конфигурациями  $d^3$ ,  $d^5$  и  $d^8$  и низкоспиновых комплексов ионов с конфигурацией  $d^6$ .

Для тетраэдрических комплексов при снятии вырождения наблюдаются тригональные искажения: сжатие или растяжение тетраэдра вдоль оси третьего порядка. Например,  $\text{TiCl}_4$  ( $d^0$  – нет эффекта Яна–Теллера) имеет структуру почти правильного тетраэдра, а  $\text{VCl}_4$  ( $d^1$ ) – структуру сжатого тетраэдра.

**Теория поля лигандов.** Начиная с работ Я. Ван Флека, для объяснения строения и свойств соединений переходных металлов стала развиваться более совершенная теория на основе метода молекулярных орбиталей (МО ЛКАО – молекулярные орбитали – линейные комбинации атомных орбиталей), получившая название «теория поля лигандов». В отличие от теории кристаллического поля, теория поля лигандов рассматривает лиганды не как точечные отрицательные заряды, а как имеющие свою структуру.

Молекулярная орбиталь комплекса иона переходного металла с лигандами образуется путем линейной комбинации орбиталей центрального иона и атомных орбиталей лигандов, обладающих одинаковыми свойствами симметрии относительно общей системы координат. Перед составлением такой комбинации необходимо по правилам теории групп найти линейные комбинации атомных орбиталей лигандов друг с другом – групповые орбитали. При образовании молекулярных орбиталей комплекса путем комбинации соответствующих орбиталей лигандов и металла используют критерии симметрии и перекрывания волновых функций.

На рис. 7.7 показана схема образования уровней энергии (молекулярных орбиталей) в октаэдрическом комплексе из атомных  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -орбиталей металла и групповых орбиталей лигандов (без учета  $\pi$ -связывания). Слева показаны атомные орбитали металла, справа – молекулярные орбитали лигандов, в центре – молекулярные орбитали комплекса.  $4s$ -Орбиталь металла взаимодействует с  $a_{1g}$ -орбиталью лигандов  $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$  (где  $\sigma_i$  – индивидуальные орбитали лигандов), образуя связывающую орбиталь  $a_{1g}$  и разрыхляющую  $a_{1g}^*$ . Три  $4p$ -орбитали металла комбинируют с тремя  $t_{1u}$ -орбиталями лигандов, образуя  $t_{1u}$ -связывающую и  $t_{1u}^*$ -разрыхляющую орбитали. Две  $e_g$ -орбитали ( $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ) комбинируют с  $e_g$ -орбиталями лигандов, образуя связывающую  $e_g$ - и разрыхляющую  $e_g^*$ -орбитали. В этой схеме  $t_{2g}$ -орбитали металла не имеют по условиям симметрии партнеров среди орбиталей лигандов и остаются атомными несвязывающими орбиталями. На рис. 7.7 энергия  $t_{2g}$ -орбиталей соответствует энергии  $3d$ -орбиталей исходного атома металла. На возникающих молекулярных орбиталях необходимо разместить 12 электронов лигандов – по два на каждой

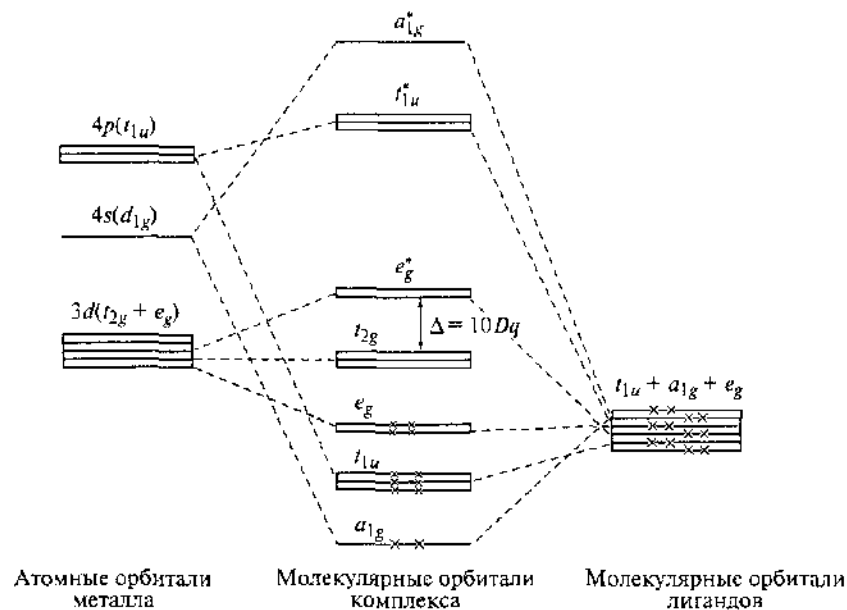


Рис. 7.7. Схема образования орбиталей в октаэдрическом комплексе иона переходного металла 4-го периода (без учета  $\pi$ -связей)

Крестиками указано размещение 12 электронов лигандов на МО комплекса

из шести  $\sigma$ -орбиталей лигандов – и  $n$  электронов центрального иона металла с конфигурацией  $3d^n$ . Первые электроны размещаются на связывающих  $\sigma$ -орбиталях  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$  и  $e_g$ ; оставшиеся  $n$  электронов размещаются на несвязывающих орбиталях  $t_{2g}$  атома металла и разрыхляющих молекулярных орбиталях  $e_g^*$  емкостью соответственно 6 и 4 электрона.

Энергетическая щель между двумя последними группами орбиталей  $\Delta = 10Dq$  определяется из спектральных данных и полностью аналогична соответствующей величине в теории кристаллического поля. Однако происхождение уровней другое: орбитали  $t_{2g}$  являются несвязывающими и находятся на одном уровне с исходным, пятикратно вырожденным  $d$ -уровнем, а разрыхляющие орбитали  $e_g^*$  расположены выше орбиталей  $t_{2g}$ . По этой схеме при заполнении  $t_{2g}$ -орбиталей эффект стабилизации (выигрыш энергии) отсутствует, а заполнение  $e_g^*$ -орбиталей энергетически невыгодно.

Энергия стабилизации полем лигандов (ЭСЛ) может быть определена как изменение энергии при переходе от структуры с предельно равномерным распределением электронов по всем несвязывающим и разрыхляющим орбиталям к структуре с реальным распределением электронов. Тем

не менее относительная энергия этих орбиталей и порядок заполнения их электронами в сильном и слабом полях лигандов остаются такими же, как в теории кристаллического поля (см. табл. 7.1).

Преимущества теории поля лигандов проявляются при рассмотрении комплексов лигандов, способных к  $\pi$ -связыванию ( $C_2H_4$ , CO, NO и др.). В октаэдрическом комплексе 12 групповых орбиталей таких лигандов симметрии  $t_{2g}$ ,  $t_{2u}$ ,  $t_{1g}$ ,  $t_{1u}$  могут комбинировать с орбиталями металла. Например,  $t_{1u}$ -орбитали лигандов с  $4p$ -орбиталями металла, а  $t_{2g}$ -орбитали лигандов с  $t_{2g}$ -орбиталями металла  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ . В этом случае последние уже не являются несвязывающими. Перекрытие  $t_{2g}$ -орбиталей металла с орбиталями лигандов при прочих равных условиях в октаэдре значительно меньше, чем перекрытие  $e_g$ -орбиталей (а также  $4s$ - и  $4p$ -орбиталей). Поэтому расщепление  $\pi$ -орбиталей на две – связывающую  $t_{2g}$  и разрыхляющую  $t_{2g}^*$  – невелико. Обе эти орбитали остаются вблизи исходного  $3d$ -уровня (в центре схемы на рис. 7.7).  $t_{2g}$ -уровень – несколько ниже,  $t_{2g}^*$ -уровень – несколько выше.

На рис. 7.8 показано, что фактор  $\Delta$ , характеризующий спектрохимическое расщепление  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -уровней при образовании  $\pi$ -связей, может уменьшаться, если  $\pi$ -орбитали заполнены, или возрастать, если  $\pi$ -орбитали свободны. Первый эффект («слабое поле» в спектрохимическом ряду) проявляется, например, у ионов галогенов и  $H_2O$ , второй эффект («сильное поле») – у комплексов с  $CN^-$  или CO.

Метод молекулярных орбиталей наглядно показывает, каким образом электроны лигандов и  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -электроны атома металла участвуют в образовании химических связей. Из приведенных схем видно, что могут быть различные случаи – от ковалентной связи до полярной с высокой степенью ионности.

Если связь осуществляется за счет неподеленной пары электронов лиганда и вакантной орбитали акцептора-металла, такую связь называют

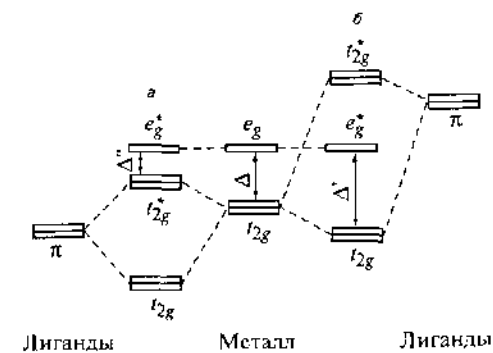


Рис. 7.8. Влияние  $\pi$ -орбиталей лигандов на величину расщепления  $\Delta$  между  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -уровнями

а)  $\pi$ -орбитали заполнены, б)  $\pi$ -орбитали вакантны



донорно-акцепторной (а также координационной, однако понятие «координационная связь» применяют и ко всем видам связи в комплексных соединениях металлов). Донорно-акцепторной является и связь кислота-основание по Льюису, рассмотренная нами в гл. 6.

При обратном смещении электронов – от заполненных орбиталей металла к вакантным орбиталям лигандов – металл является донором электронов, а лиганд – акцептором. Такую связь часто называют *дативной* (back donation). Например, при образовании  $\pi$ -связей может происходить обратное смещение электронной плотности от  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ -орбиталей металла (в октаэдре) к  $t_{2g}$ -орбиталям лигандов. К образованию дативной связи склонны, таким образом, металлы с полностью или частично заполненными  $d$ -орбиталями, в том числе ионы с конфигурацией  $d^{10}$ :  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pt^0$ . Мы вернемся к особенностям дативной связи при рассмотрении роли  $\pi$ -комплексов в катализе.

## 7.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКСИДАХ

**Оптические электронные спектры.** Электронные переходы между  $d$ -уровнями катиона металла характеризуются электронными спектрами. Для определения энергетической структуры верхних (в случае оксидов 4-го периода –  $3d$  и  $4s$ ) уровней используют оптические спектры в видимой и ультрафиолетовой области (УФ-вид). Спектроскопия в видимой области охватывает диапазон длин волн 400–760 нм (волновых чисел  $2.5 \cdot 10^4$ – $1.32 \cdot 10^4$   $cm^{-1}$  или энергий 3.2–2.3 эВ), спектроскопия в УФ-области включает диапазон 185–400 нм (волновых чисел  $5.4 \cdot 10^4$ – $2.5 \cdot 10^4$   $cm^{-1}$  или энергий 6.5–3.2 эВ). УФ-спектроскопия при длине волны меньше 185 нм называется вакуумной, потому что в этой области УФ-излучение настолько сильно поглощается воздухом (главным образом кислородом), что необходимо применять вакуумные или наполненные непоглощающим газом спектральные приборы.

Техника измерения УФ-вид-спектров катализаторов достаточно проста. Вследствие того, что размер частиц порошка катализатора или адсорбента обычно значительно больше длины волны УФ-вид-излучения, спектры пропускания здесь неприменимы. Для порошков применяют спектры диффузионного отражения. Кюветы для измерения изготавливают из кварцевого стекла, поэтому их нетрудно применить в условиях катализа *in situ*: не нужно применять «окна» из специальных материалов, как в ИК-спектроскопии. Трудности появляются при высокотемпературных измерениях, ко-

гда собственное излучение стенок кюветы мешает правильному измерению спектра. Максимумы поглощения, определенные по спектрам диффузного отражения, совпадают обычно с максимумами в спектре того же вещества в растворе или в виде монокристалла. Это позволяет по максимумам в спектре диффузного отражения определить энергию электронных переходов.

Количественная обработка УФ-вид-спектров диффузного отражения порошков существенно не отличается от соответствующей обработки ИК-спектров диффузного отражения (см. разд. 3.9). Применяют формулы Кубельки–Мунка (3.109)–(3.113).

Теория кристаллического поля, рассмотренная нами в предыдущем разделе, описывает переходы между  $d$ -уровнями или  $d-d$ -переходы с энергией 1–2.5 эВ. Разрешенные одноэлектронные  $d-d$ -переходы в октаэдрических комплексах характеризуются молярным коэффициентом экстинкции  $10^4$ . При таком коэффициенте экстинкции в пробе объемом 1  $cm^3$  может быть обнаружено  $\sim 10^{16}$  атомов (молекул) исследуемого вещества, т. е. для удельной поверхности 10  $m^2/g$  на поверхности обнаруживается монослой атомов переходного металла, а при удельной поверхности 100  $m^2/g$  – 10% монослоя.

В октаэдрических комплексах относительно низкая чувствительность спектров обусловлена запретом на  $d-d$ -переходы по правилу Лапорта (запрет на внутренние переходы у молекул, имеющих центр симметрии). Запрет частично снимается за счет нормальных колебаний октаэдрического комплекса и искажения при этом симметрии. У комплексов иона  $Mn^{2+}$  (конфигурация  $d^5$ , спин 5/2) при  $d-d$ -переходах изменяется суммарный спин комплекса. Такие переходы запрещены по спину, и в отсутствие электронно-колебательного взаимодействия комплексы были бы бесцветными. На 1–2 порядка более интенсивны спектры  $d-d$ -переходов тетраэдрических комплексов и других комплексов с пониженной симметрией.

Более интенсивны (на 3–4 порядка) спектры переноса заряда (см. рис. 7.9). Их интенсивность такова, что позволяет измерить проценты и доли процента ионов переходных металлов на поверхности оксида. Спектры переноса заряда характеризуются полосами в УФ- (иногда в видимой) области спектра, т. е. энергией перехода 3–6 эВ. Теория комплексов с переносом заряда при образовании молекулярных донорно-акцепторных соединений была предложена Р. Малликоном. В схеме молекулярных орбиталей (МО) волновая функция таких комплексов описывается как сумма волновой функции связывающей и разрыхляющей орбиталей, которые в этом случае расположены на разных атомах системы, например, связывающая МО на лигандах L, а разрыхляющая на металле M. Электроны при этом переходят с лиганда на металл:  $ML \rightarrow M^+L^-$ . К спектрам переноса заряда, в частности, относятся переходы с  $\pi$ -орбитали лиганда на  $d$ -уровни металла

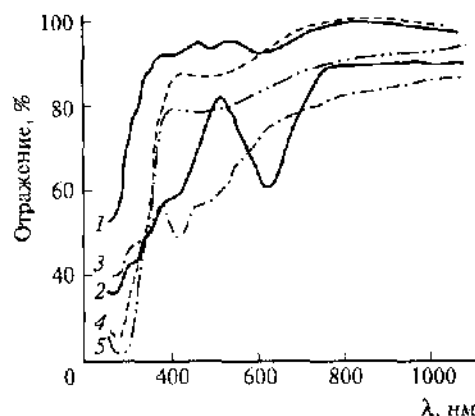


Рис. 7.9. Электронные спектры диффузного отражения оксидно-молибденовых катализаторов, нанесенных на MgO

1 - 0,04% MgO, 2 - 0,2% MgO, 3 - 2% MgO, 4 - 3,8% MgO, 5 - 16,7% MgO.

В левой части спектра - интенсивное поглощение (спектр переноса заряда)

(донорно-акцепторная связь) и переходы с  $d$ -орбиталей металла на разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали лиганда (дагивная связь).

Неоднозначность в отнесении полос переноса заряда в УФ-вид-спектрах удается исключить благодаря широкому применению фотоэлектронной спектроскопии, рассмотренной в разд. 9.2.

По спектрам переноса заряда можно определить положение  $d$ -уровней в зонной структуре оксида (см. разд. 8.2). Для оксидов первого переходного периода возможны переходы двух типов с переносом заряда: из  $2s$ -зоны кислорода на  $3d$ -уровни металла ( $M^{2+}O^{2-} \rightarrow M^+O^-$ ) и с  $3d$ -уровней в  $4s$ -зону кислорода.

УФ-вид-спектры используют также для изучения адсорбции молекул на поверхности, особенно ароматических и ненасыщенных соединений. Для ненасыщенных соединений характерны  $\pi$ - $\pi^*$ -переходы, проявляющиеся при длинах волн 165-200 нм. Наличие сопряжения, алкильных и других заместителей (в том числе содержащих гетероатомы в молекуле) приводит к смещению полос ближе к видимой области (бадохромный сдвиг). Например, бутадиев поглощает уже при 217 нм. У карбонильных соединений в наиболее длинноволновой области находится малоинтенсивная полоса, вызванная  $\pi$ - $\pi^*$ -переходом, запрещенным по симметрии. В более коротковолновой области проявляются высокоинтенсивные полосы  $n \rightarrow \sigma^*$ - и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов. Так, в спектре формальдегида имеются полосы поглощения при 295 (слабая), 185 и 155 нм. Интенсивные спектры в видимой и ближней УФ-областях для ароматических соединений связаны с переходами  $\pi$ -электронов ароматической системы.

**Электронный парамагнитный резонанс.** Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), или электронный спиновый резонанс, - явление резонансного поглощения парамагнитными частицами, помещенными в магнитное поле. Это один из методов радиоспектроскопии. Метод ЭПР используют для определения наличия в системе одного или нескольких неспаренных

электронов, т.е. для изучения свободных радикалов в газовой, жидкой или твердой фазах, точечных дефектов в твердом теле, ионов переходных металлов. ЭПР характеризуется высокой чувствительностью: для измерения достаточно наличия в образце  $10^{11}$  спинов. Порошкообразный катализатор для измерения ЭПР насыпают в стеклянную или кварцевую ампулу, что просто и удобно для измерений *in situ*.

В отсутствие постоянного магнитного поля  $H$  магнитные моменты неспаренных электронов направлены произвольно, частицы вырождены по энергии. При наложении магнитного поля  $H$  вырождение снимается (эффект Зеемана), происходит расщепление уровня энергии электронов  $E_0$ . Расстояние между возникшими подуровнями зависит от напряженности поля  $H$

$$E_1 - E_2 = \Delta H = g\mu_B H \quad (7.5)$$

(рис. 7.10), где  $g$  - фактор спектроскопического расщепления;  $\mu_B$  - магнетон Бора, равный  $9,274 \cdot 10^{-24}$  Дж/Тл.

Теория спектров ЭПР позволяет точно определить степень окисления и координацию ионов переходных элементов. Информацию об электронной структуре парамагнитного центра получают на основании величины  $g$ -фактора, его анизотропии, сверхтонкой и суперсверхтонкой структуры сигнала, ширины и формы линии.

Значение  $g$ -фактора определяется величиной

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}, \quad (7.6)$$

где  $L$ ,  $S$ ,  $J$  - квантовые числа соответственно орбитального, спинового и полного моментов количества движения. Таким образом, по величине  $g$ -фактора можно определить характер парамагнетизма частиц: является

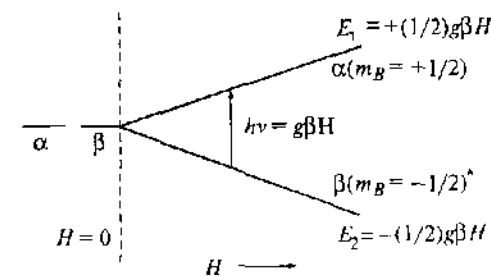


Рис. 7.10. Метод ЭПР, снятие вырождения электронных спиновых состояний  $\alpha$  и  $\beta$  под действием приложенного магнитного поля

ли ее магнитный момент чисто спиновым или имеется примесь орбитального момента. В случае чисто спинового магнетизма  $L = 0$  и  $g$ -фактор = 2.0023 – значению для свободного электрона  $g_e$ . Степень отклонения  $g$ -фактора от  $g_e$  указывает на меру вклада орбитального момента в магнитный момент в основном состоянии. Для случая одного электрона на невырожденной орбитали ( $d^1$ ) или соответственно одной дырки в заполненной  $d$ -оболочке ( $d^9$ ) значение  $g$ -фактора в любом направлении может быть определено формулой

$$g = g_e + (n\lambda/\Delta E), \quad (7.7)$$

где  $\lambda$  – константа спин-орбитального взаимодействия;  $\Delta E$  – расщепление между орбиталью, содержащей неспаренный электрон, и возбужденной орбиталью определяется из оптических спектров:  $n = 2$  для расщеплений  $d_{xy}-d_{xz}$ ,  $d_{xz}-d_{yz}$ ,  $d_{xy}-d_{yz}$ ,  $d_{xz}-d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{yz}-d_{x^2-y^2}$ ;  $n = 6$  для  $d_{xz}-d_{yz}$  и  $d_{xz}-d_{x^2-y^2}$ ;  $n = 8$  для  $d_{x^2-y^2}-d_{xy}$ .

Константа спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  положительна (соответственно  $g > 2$ ), если осуществляется переход неспаренного электрона с заполненной наполовину занятой орбиталью, и отрицательна (тогда  $g < 2$ ), если неспаренный электрон переходит с наполовину занятой орбитали на свободную орбиталь. В первом случае говорят о дырочных, а во втором – об электронных центрах. При делокализации электрона в твердом теле подобные простые соотношения могут и не выполняться. Аналогично формуле (7.7) рассчитывают  $g$ -фактор и для других ионов переходных металлов. Обычно для  $3d$ -переходных металлов  $\lambda \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$ , т.е. значительно меньше  $\Delta E$  ( $10^3$ – $10^4 \text{ см}^{-1}$ ).

Для низкосимметричных структур значения  $g$ -факторов по различным осям различны. Например, для иона  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) в тетрагональной конфигурации с удлинением оси  $z$  неспаренный электрон находится на орбитали  $d_{x^2-y^2}$ . Значение  $g$ -фактора по оси  $z$  ( $g_{||}$ ) отличается от  $g_{\perp}$  по оси  $x$  и  $y$ :

$$g_{\parallel} = g_z = g_e + \frac{8\lambda}{\Delta E (d_{x^2-y^2} - d_{xy})},$$

$$g_{\perp} = g_x = g_y = g_e + \frac{2\lambda}{\Delta E (d_{x^2-y^2} - d_{xy}, d_{yz})}. \quad (7.8)$$

Значения  $\Delta E$  здесь могут быть найдены из оптических спектров  $d$ - $d$ -переходов.

Формулы (7.7) и (7.8) были выведены в приближении теории кристаллического поля. Теория поля лигандов, учитывающая влияние ковалентности, приводит к необходимости введения перед вторым членом в формулах

(7.6)–(7.8) коэффициента  $K < 1$ , приближенно определяющего уменьшение доли  $d$ -орбиталей центрального иона при образовании молекулярной орбитали с лигандами.

Если ион переходного металла имеет ядро с ядерным спином  $J$ , появляется  $n = 2J + 1$  линий сверхтонкой структуры (СТС) одинаковой интенсивности. Расстояние между линиями определяется спиновой плотностью электрона в непосредственной близости от ядра. Это расстояние называют постоянной сверхтонкого взаимодействия и обозначают буквой  $A$ . Таким путем можно легко определить, около какого ядра локализован электрон. Например, во всех технических образцах  $\text{MgO}$  находится малая примесь ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , которые проявляются в спектре ЭПР в виде 6 линий равной интенсивности. Спин ядра  $^{55}\text{Mn}$  равен  $5/2$ , отсюда число линий  $n = 2 \cdot 5/2 + 1 = 6$ .

Орбиталь неспаренного электрона может охватывать несколько ядер. В случае биядерного центра, если электрон присутствует с равной вероятностью на каждом из двух одинаковых ядер, обладающих ядерным спином  $J$ , появится  $4J + 1$  линий. Например, в структуре  $\text{>CO}^{3+}\text{—O—CO}^{3+}\text{<}$

наблюдается 15 линий ( $^{59}\text{Co}$  ядерный спин  $7/2$ ). Если неспаренный электрон неодинаково взаимодействует с двумя ядрами одного и того же элемента, в ЭПР-спектре появляется СТС с  $(2J+1)(2J+1)$  линиями неодинаковой интенсивности. Например, в сложном спектре ЭПР нанесенных  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ -катализаторов после частичного восстановления был выделен анизотропный сигнал, состоящий из 64 линий, который приписали образованию центров  $\text{VO}^{2+}\text{...V}^{5+}$  (для ядра  $^{51}\text{V}$  спин  $J = 7/2$ ).

При делокализации электрона по нескольким ядрам обычно СТС не наблюдается. Если при этом орбиталь неспаренного электрона не перекрывается с волновыми функциями других неспаренных электронов, происходит уширение сигнала ЭПР. Другой причиной уширения линии ЭПР является спин-решеточная релаксация (обмен энергией с окружающей средой). При значительной делокализации неспаренных электронов происходит перекрывание их орбиталей. В этом случае наблюдается узкая линия ЭПР с  $g$ -фактором, близким к  $g_e$  (обменное сужение) без СТС.

О поверхностной природе парамагнитного иона обычно судят по уширению сигнала ЭПР при физической адсорбции на поверхности молекул  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т.д. за счет диполь-дипольного взаимодействия вплоть до полного исчезновения сигнала и потери радикального характера при химической адсорбции.

Метод ЭПР удобен также для изучения адсорбции парамагнитных молекул ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  и др.) и обнаружения свободных радикалов в газовой фазе при гетерогенно-гомогенном катализе (подробнее об этом см. в разд. 11.5).

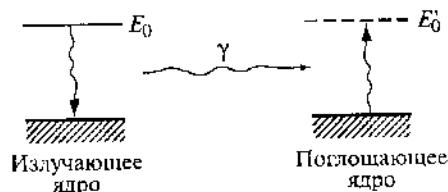


Рис. 7.11. Схематическое изображение процессов излучения и резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов (мёссбауэровская спектроскопия)

**Мёссбауэровская спектроскопия.** Мёссбауэровская, или гамма-резонансная, спектроскопия (эффект Мёссбауэра) основана на явлении испускания и резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов атомными ядрами в твердом теле без потери части энергии на отдачу ядра (рис. 7.11). При этом внутренняя энергия решетки твердого тела не изменяется, не происходит возбуждения фононов кристаллической решетки. Эффект Мёссбауэра позволяет наблюдать ядерное резонансное поглощение со спектральными линиями шириной от  $10^{-9}$  до  $10^{-5}$  эВ, что соответствует временам возбуждения первых возбужденных (мёссбауэровских) уровней  $10^{-6}$ – $10^{-10}$  с. Эффект Мёссбауэра открыт в 1958 г. В 1961 г. его автор Р. Мёссбауэр был удостоен Нобелевской премии.

Вероятность эффекта Мёссбауэра

$$f = \exp(-4\pi\langle x^2 \rangle \lambda^{-2}), \quad (7.9)$$

где  $\langle x^2 \rangle$  — среднее значение квадрата амплитуды колебания в направлении  $\gamma$ -кванта,  $\lambda$  — длина волны  $\gamma$ -кванта. Вероятность эффекта Мёссбауэра падает с ростом температуры и с увеличением порядкового номера элемента.

В соответствии с формулой (7.9) вероятность эффекта Мёссбауэра выше для ядер со сравнительно мягким излучением. При исследовании поверхностных явлений использовали ядра  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  (перечислены ядра-поглотители). Изучение поверхности с помощью эффекта Мёссбауэра ограничено чувствительностью метода: нужно выбирать системы с высокоразвитой поверхностью (в сотни  $\text{м}^2/\text{г}$ ). Однако чувствительность метода можно повысить на 1–3 порядка, если нанести на поверхность радиоактивные атомы — источник резонансного  $\gamma$ -излучения, например атомы  $^{57}\text{Co}$ .

Как следует из формулы (7.9), эффект Мёссбауэра может быть применен для исследования движения атомов на поверхности твердого тела. Квадрат смещения  $\langle x^2 \rangle$  атомов при колебаниях на поверхности больше, чем при колебаниях в объеме; соответственно величина  $f$  будет на поверх-

ности ниже. С увеличением дисперсности твердого тела вероятность эффекта Мёссбауэра уменьшается. По ширине наблюдаемых линий гамма-резонансных спектров может быть изучена диффузия атомов на поверхности твердого тела: уширение линий пропорционально коэффициенту диффузии.

Эффект Мёссбауэра применим и для изучения электронной структуры атомов на поверхности. Электронное облако у ядра взаимодействует с положительным зарядом ядра и приводит к изменению относительной энергии основного и возбужденного ядерных уровней — изомерному сдвигу гамма-резонансного спектра ( $\delta$ ). Поскольку ненулевую плотность вблизи ядра имеют только  $s$ -электроны, изомерный сдвиг характеризует образование связей за счет  $s$ -электронов. Значение  $\delta$  отсчитывают от стандарта, который принят для спектроскопии данного ядра. Поверхностные атомы и атомы в объеме могут различаться по плотности связи и степени взаимного экранирования  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов.

Квадрупольное расщепление  $\Delta E_Q$  гамма-резонансного спектра возникает вследствие взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля, создаваемого электронной оболочкой атома или кристаллической решеткой твердого тела, в результате чего в спектре наблюдается не одна, а несколько линий. В отсутствие градиента поля возбужденные уровни вырождены и  $\Delta E_Q = 0$ . Величина  $\Delta E_Q$  выражает отклонение симметрии ядра от сферической. На поверхности атомы находятся в полях более низкой симметрии, чем в объеме, и это должно привести к увеличению  $\Delta E_Q$ . Действительно, возрастание квадрупольного расщепления  $\Delta E_Q$  с ростом дисперсности наблюдалось экспериментально.

**Магнитные методы.** К более старым методам изучения электронной структуры оксидов переходных металлов относятся измерения магнитной восприимчивости ( $\chi$ ). Величина  $\chi$  характеризует способность вещества намагничиваться в магнитном поле напряженностью  $H$

$$M = M_0 + \chi H, \quad (7.10)$$

где  $M_0$  — намагниченность в отсутствие поля. Экспериментально величину  $\chi$  определяют с помощью магнитных весов (магнитометра). Принцип их действия заключается в измерении механической силы, действующей на образец в магнитном поле. Калибровку производят, сравнивая с эталонным образцом, для парамагнетиков — с  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ .

В кристаллической структуре между атомами переходных металлов возможно кооперативное взаимодействие: этим они отличаются от атомов в изолированных комплексах и от атомов непереходных металлов. Межэлектронное взаимодействие приводит к ориентации соседних атомных

магнитных моментов, обусловленных неспаренными спинами  $d$ -электронов. Твердые кристаллические вещества называют ферромагнетиками, если в отсутствие внешнего магнитного поля в них создаются области (домены) с параллельной ориентацией спинов. Ферромагнетиками являются металлы Co, Fe, Ni и др. Твердые тела с противоположной (антипараллельной) ориентацией спинов в доменах называют антиферромагнетиками. Таковы, например, оксиды MnO, NiO, CoO, FeO с гранецентрированной кубической решеткой. Все кристаллографические позиции, занимаемые в них атомами переходного металла, эквивалентны. В антиферромагнетиках можно выделить две эквивалентные магнитные подрешетки с противоположно направленными спинами.

Еще одну группу твердых тел с особыми магнитными свойствами составляют ферримагнетики. В них также наблюдается антипараллельная ориентация спинов, но полной компенсации магнитных моментов нет (суммарный спонтанный магнитный момент  $m \neq 0$ ). Отсутствие компенсации вызвано либо кристаллографической неэквивалентностью позиций атомов переходных металлов в разных подрешетках, либо их разным электронным окружением. Из числа распространенных катализаторов к ферримагнетикам относят ферриты со структурой шпинели, манганиты, хромиты и другие сложные оксидные системы.

У диамагнетиков и парамагнетиков самопроизвольная намагниченность в отсутствие поля  $M_0 = 0$  и  $\chi = M/H$  определяет наведенную намагниченность. Диамагнетики и парамагнетики – слабомагнитные вещества ( $\chi = 10^{-4} \div 10^{-6}$ ), причем для диамагнетиков ( $\chi < 0$ ) векторы  $M$  и  $H$  направлены противоположно, для парамагнетиков ( $\chi > 0$ ) направление векторов  $M$  и  $H$  совпадает. Парамагнетики имеют в своем составе атомы с неспаренными спинами, диамагнетизм характерен для всех веществ.

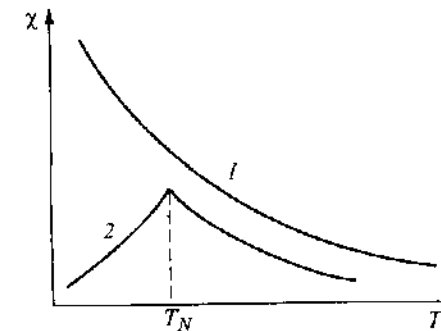
Измеряя магнитную восприимчивость веществ с изолированными парамагнитными ионами, можно определить степень окисления парамагнитного иона. Измерения магнитной восприимчивости в оксидных системах используют для определения величины взаимодействия между парамагнитными ионами.

Магнитный порядок у антиферромагнетиков и ферромагнетиков существует при низкой температуре. При некоторой критической температуре – температуре Кюри, или точке Кюри, а у антиферромагнетиков при температуре Неэля спонтанная намагниченность разрушается тепловым движением и ферромагнетик (антиферромагнетик) превращается в парамагнетик. В парамагнитной области при температурах, существенно превышающих точку Кюри, магнитная восприимчивость ( $\chi$ ) уменьшается с ростом температуры ( $T$ ) по закону Кюри–Вейсса

$$\chi = C/(T - \Theta), \quad (7.11)$$

Рис. 7.12. Зависимость магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) от температуры ( $T$ ) для высокодисперсного (1) и крупнокристаллического (2) оксида переходного металла

$T_N$  – температура Неэля



где  $C$  и  $\Theta$  – константы вещества;  $\Theta$  – константа Вейсса; для ферромагнетиков  $\Theta > 0$  и обычно несколько выше точки Кюри; в антиферромагнетиках  $\Theta < 0$ .

При дроблении оксидов переходных металлов обычно величина  $\chi$  растет и может наступить момент, когда число ионов в регулярной позиции будет сравнимо с числом ионов на поверхности и антиферромагнитное взаимодействие исчезнет. Магнитная восприимчивость высокодисперсного аморфного геля оксида хрома при  $-170$  °С в 5 раз превышает магнитную восприимчивость в кристаллическом состоянии ( $\chi$  равна 170 и 33 соответственно). Это показывает, что в геле  $Cr_2O_3$  почти отсутствует антиферромагнетизм. Для геля  $Cr_2O_3$  во всем интервале температур соблюдается закон Кюри–Вейсса с постоянной  $\Theta = 104$  °С. На рис. 7.12 схематически изображена температурная зависимость  $\chi$  для высокодисперсного и крупнокристаллического оксида.

Методом магнитной восприимчивости легко изучать также разбавление оксидов переходных металлов непарамагнитными оксидами в твердых растворах (например,  $Fe_2O_3$  в  $Al_2O_3$ ). При разбавлении магнитная восприимчивость  $\chi$  в расчете на один ион переходного металла возрастает. Особенно быстро  $\chi$  растет при низких концентрациях (< 1%), когда существует значительное количество изолированных ионов переходного металла. С ростом содержания переходного металла возрастает катион-катионное взаимодействие,  $\chi$  уменьшается, в оксиде появляется антиферро- или ферромагнетизм и зависимость  $\chi$  от температуры начинает подчиняться закону Кюри–Вейсса (7.11). Различие в температурной зависимости  $\chi$  для разбавленных и концентрированных оксидных систем будет также соответствовать различиям кривых 1 и 2 на рис. 7.12.

### 7.3. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ТЕОРИИ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ К ЯВЛЕНИЯМ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА

Симметрия  $d$ -орбиталей определяет не только кристаллографическую структуру оксидов переходных металлов, но и особые свойства атомов переходных металлов на поверхности в том или ином окислительном состоянии. Отличие их от атомов переходных металлов в объеме кристалла заключается в более низкой симметрии. Хемосорбция на атоме или катионе переходного металла можно уподобить реакции комплекса, сопровождающейся увеличением числа лигандов, причем одним из лигандов будет адсорбирующаяся молекула, а остальными – анионы (электроотрицательные атомы) кристаллической решетки. Во время адсорбции происходит увеличение координационного числа, при десорбции – его уменьшение. Поэтому естественно применить теорию комплексообразования к явлениям адсорбции и катализа на твердых телах, содержащих на поверхности атомы или ионы переходных элементов.

Исходной точкой для применения теории кристаллического поля к адсорбции и катализу явилась двухпиковая картина изменения каталитической активности оксидов металлов 4-го периода в реакции  $H_2-D_2$ -обмена, наблюдавшаяся Д. Дауденом и др. На рис. 7.13 по оси абсцисс отложены оксиды в порядке возрастания числа  $3d$ -электронов, т.е. при передвижении слева направо в Периодической системе; по оси ординат – константы скорости первого порядка, рассчитанные на единицу поверхности ( $мин^{-1} \cdot м^{-2}$ ). Видно, что каталитическая активность минимальна для оксидов элементов в начале периода ( $TiO_2$  и  $V_2O_5$ ; электронная конфигурация  $d^0$ ), в середине периода ( $MnO$  и  $Fe_2O_3$ ,  $d^5$ ) и в конце периода ( $Cu_2O$ ,  $ZnO$ ; заполненная  $d$ -оболочка,  $d^{10}$ ). Максимумы наблюдаются для оксидов  $Cr_2O_3$  ( $d^3$ ) и  $Co_3O_4$  ( $d^6-d^7$ ). В разд. 7.1 было показано, что двухпиковая картина измене-

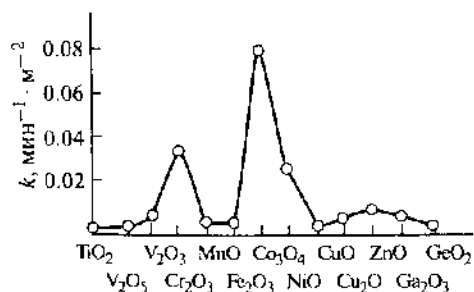


Рис. 7.13. Изменение каталитической активности оксидов переходных металлов 4-го периода в реакции  $H_2-D_2$ -обмена

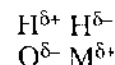
ния различных свойств соединений переходных элементов 4-го периода с экстремумами одного знака для систем  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  и другого знака для  $d^3$  и  $d^7$  наблюдалась для таких свойств, как параметр решетки оксидов этих металлов, теплоты гидратации ионов в водных растворах. Эта же зависимость имеет место для скорости реакций ионов с другими веществами и, по-видимому, для каталитической активности свободных и комплексных ионов в растворах.

Дауден предположил, что хемосорбция молекулы на поверхностном катионе переходного металла подобна реакции образования комплекса, протекающей с увеличением числа лигандов. Например, при адсорбции на катионе решетки типа NaCl на грани (100) происходит изменение числа лигандов от 5 до 6 и изменение координации: квадратная пирамида → октаэдр; на грани (110): тетраэдр → квадратная пирамида → октаэдр; на грани (111): треугольник → тетраэдр → квадратная пирамида → октаэдр. Аналогичные изменения протекают при адсорбции на катионах решеток других типов с октаэдрической координацией вокруг катионов (типа NiAs, пирита,  $CdI_2$ , корунда, шпинели и др.).

В табл. 7.3, по Даудену, приведены значения изменения ЭСКП ( $\Delta E_c$ ) при изменении координации на плоскостях кристалла типа NaCl в слабом поле с использованием данных табл. 7.2 и экспериментальных значений  $10Dq$  для оксидов и аквакомплексов.

В большинстве случаев увеличение координационного числа сопровождается дальнейшей стабилизацией кристаллическим полем за исключением конфигураций  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ . Общий характер изменения  $\Delta E_c$  аналогичен двухпиковой картине на рис. 7.13. Поэтому хемосорбция молекул на катионе переходного металла обычно сопровождается экзотермическим эффектом стабилизации кристаллическим полем. Корреляцию рис. 7.13 и табл. 7.3 можно улучшить, если учесть, что в  $CuO$  грань (100) не образуется, а в  $Co_2O_3$  (конфигурация  $d^6$ ) образуются комплексы сильного поля. Поэтому данные из пятого столбца табл. 7.3 – способ изменения (в) – для  $Cu^{2+}$  и  $Co^{3+}$  с эндотермическим эффектом должны быть отброшены. Максимальное изменение ЭСКП наблюдается для систем с конфигурациями  $d^3$  и  $d^8$  (с учетом сильного поля также и  $d^6$ ). Как видно из рис. 7.13, эти системы и наиболее каталитически активны.

Адсорбция молекулы водорода на оксиде MO может происходить мономолекулярно по способу (а), (б) или (в) в виде поляризованной молекулы



Дальнейшая поляризация молекулы  $H_2$  может привести к ее гетеролизу:  $MH^+ + OH^-$ . Координационное число при этом увеличивается на едини-

Таблица 7.3. Изменения энергии стабилизации ( $\Delta E_c$ , кДж/моль) кристаллическим полем при изменении координации в слабом поле лигандов по Д. Даудену

Число d-электронов	Ион переходного металла	Треугольник → тетраэдр (а) $D_{3h} \rightarrow C_{4v}$	Тетраэдр → квадратная пирамида (б) $T_d \rightarrow C_{4v}$	Квадратная пирамида → октаэдр (в) $C_{3v} \rightarrow O_h$	Тетраэдр → октаэдр (г) $T_d \rightarrow O_h$	Треугольник → квадратная пирамида (д) $D_{3h} \rightarrow C_{4v}$	Треугольник → квадратная пирамида (е) $D_{3h} \rightarrow O_h$
0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$	0	0	0	0	0	0
1	$\text{Ti}^{3+}$	-17	39	-12	28	15	2.9
2	$\text{V}^{3+}$	-45	74	-23	54	28	5.4
3	$\text{V}^{2+}$	-113	96	29	125	-13	16
3	$\text{Cr}^{3+}$	-145	125	38	162	-18	21
4	$\text{Cr}^{2+}$	-58	121	-50	68	58	9
4	$\text{Mn}^{3+}$	-84	160	-71	93	83	12
5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0	0	0	0	0	0
6	$\text{Fe}^{2+}$	-15	24	-7.1	17	8.8	1.8
6	$\text{Co}^{3+}$	-27	42	-12	29	16	3.1
6*	$\text{Co}^{2+}$	-	-	88	-	-	-
7	$\text{Co}^{2+}$	-28	46	-13	31	17	3.3
8	$\text{Ni}^{2+}$	-70	63	19	80	-8.7	10
9	$\text{Cu}^{2+}$	-58	112	50	67	60	8.3
10	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$	0	0	0	0	0	0

Примечание. (а)–(е) – способы изменения энергии стабилизации.

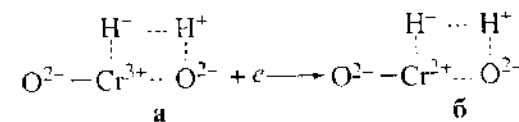
\* Приближенно сильного поля.

цу, а теплота адсорбции должна следовать изменениям ЭСКП в соответствии с табл. 7.3. Другой фактор – увеличение поляризации и прочности связи с катионами высшей валентности. Относительная неактивность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d^0$ ) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $d^5$ ) в адсорбции по сравнению с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  показывает, что стабилизация кристаллическим полем – более важный фактор, чем просто поляризующее действие катиона.

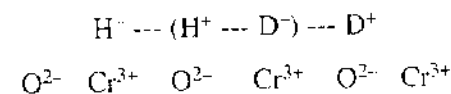
Электроотрицательные атомы таких лигандов, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , должны хемосорбироваться на катионах, что приводит к двухпиковой картине теплот адсорбции. На некоторых оксидах хемосорбированные молекулы окисляются и восстанавливаются с образованием  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{NH}_2^+$  и т. д., однако рассмотрение только электронных переходов без учета изменения координации не может объяснить двухпиковую зависимость. Для объяснения теплот хемосорбции и каталитической активности, очевидно, следует учитывать три фактора: электронные переходы, поляризующее действие катиона и ЭСКП.

Расчеты ЭСКП показывают, что десорбция, происходящая по механизму  $S_N1$ , т. е. путем простой диссоциации, при которой уменьшается координационное число, должна быть наиболее медленной с катионов конфигураций  $d^3$  и  $d^8$  в слабом поле и с катионов  $d^6$  – в сильном поле.

$\text{H}_2$ - $\text{D}_2$ -обмен, согласно этим представлениям, легче всего происходит на полупроводниковых решетках, содержащих пары ионов  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$ , благодаря возможности электронных переходов:

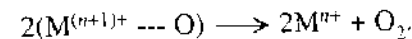


Согласно табл. 7.3, образование конфигурации а облегчено на ионах  $d^1$ ,  $d^6$  и  $d^8$ , а разложение конфигурации б, т. е. десорбция, облегчено в случае ионов  $d^4$ ,  $d^7$  и  $d^9$ . Энергия активации суммарной реакции при этом минимальна. Непосредственно обмен имеет место при десорбции пар различных атомов водорода соседних комплексов:



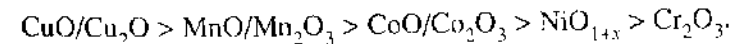
Наименее активными будут системы  $d^0$ ,  $d^5$  и  $d^{10}$ .

В разложении  $\text{N}_2\text{O}$  на оксидах металлов МО лимитирующей стадией, по некоторым данным, является десорбция кислорода:



Как видно из табл. 7.3, наименьший эндотермический эффект в этих стадиях (октаэдр → квадратная пирамида или тетраэдр) будет наблюдаться для конфигураций  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  и  $d^{10}$ . Однако в лимитирующей стадии катализа происходит также переход электрона от иона кислорода к иону металла. Поэтому следует исключить из возможных катализаторов диэлектрики  $d^0$  ( $\text{CaO}$  и др.).

Из остающихся оксидов 4-го периода наиболее активными катализаторами должны быть полупроводники *p*-типа (см. разд. 4.5), легко окисляющиеся в высшие оксиды. В приближенном согласии с экспериментом это даст ряд активностей:



Далее идут полупроводники *n*-типа:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ .

Изложенная выше гипотеза о роли энергии стабилизации кристаллическим полем в катализе является первым грубым приближением. Она не учитывает реальных зарядов на поверхности, возможности *s*- и *p*-связыва-

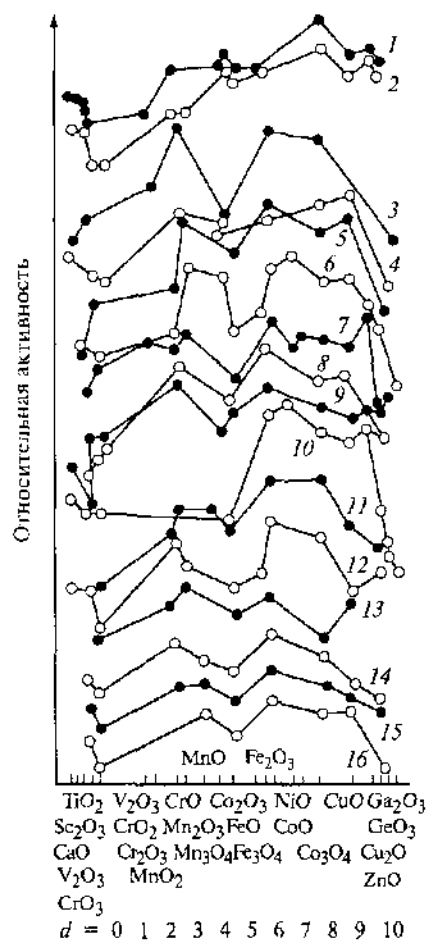


Рис. 7.14. Относительная каталитическая активность оксидов металлов 4-го периода в логарифмических единицах

Реакции: 1 – дегидрирования изопропанола, 2 – дегидрирования этанола, 3 – дегидрирования циклогексана, 4 – рекомбинации атомов  $\text{O} + \text{O}$ , 5 – окисления  $\text{H}_2$ , 6 – окисления  $\text{CO}$ , 7 – окисления  $\text{NH}_3$ , 8 – обмена  $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2$ , 9 – разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 10 – разложения  $\text{N}_2\text{O}$ , 11 – разложения  $\text{KMnO}_4$ , 12 – разложения нитроалканов, 13 – окисления пропилена, 14 – окисления алканов  $\text{C}_3$ , 15 – окисления алканов  $\text{C}_5$ , 16 – окисления бензола

ния и т.д. Из этой схемы вытекают, однако, очень простые соотношения между каталитической активностью и  $d$ -электронной конфигурацией катиона, привлекательные для экспериментатора. Рассмотрение большого количества реакций на катализаторах – оксидах переходных металлов – показано, что двухпиковая картина изменения каталитической активности оксидов с максимумами на конфигурациях  $d^3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ) и  $d^6$ – $d^8$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}_{1+x}$ ) и минимумами в случае конфигураций  $d^0$  ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ),  $d^5$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ) и  $d^{10}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ) подтверждается для большого числа окислительно-восстановительных реакций (рис. 7.14). Необходимо отметить, что в большинстве реакций наблюдается общее повышение каталитической активности к концу периода, так что часто активность  $d^5$ - и  $d^{10}$ -систем выше, чем активность конфигурации  $d^0$ , а активность  $d^6$ – $d^8$ -систем выше, чем таковая конфигурации  $d^3$ .

Схема координационных изменений при адсорбции и катализе, рассмотренная выше, основывалась на электростатическом приближении кристаллического поля. Использование более совершенной теории поля лигандов или теории молекулярных орбиталей приводит к тем же выводам о последовательности заполнения  $d$ -электронами двух групп орбиталей: нижних  $t_{2g}$ -орбиталей (в случае октаэдрического комплекса) и верхних  $e_g$ -орбиталей. Первая из указанных групп является в этом случае несвязывающей по своему характеру, вторая – разрыхляющей. Объяснение двухпиковой картины изменения каталитической активности в ряду оксидов переходных металлов сохраняется и для случая поля лигандов.

## 7.4. ПОВЕРХНОСТЬ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Ионы переходных металлов на поверхности простых оксидов.** Оксиды переходных металлов состоят из атомов (катионов) металла переменного заряда и атома (иона  $\text{O}^{2-}$ ) кислорода. Связь между атомом металла и атомом кислорода – ионно-ковалентная, однако в первом приближении многие оксиды переходных металлов рассматривают как ионные кристаллы с радиусом иона  $\text{O}^{2-}$  0.136 нм и радиусом иона металла  $\text{M}^{n+}$  от 0.035 нм ( $\text{Cr}^{6+}$ ) до 0.137 нм ( $\text{Au}^+$ ). Преобладающие типы решеток, в которых кристаллизуются оксиды переходных металлов, рассмотрены нами в разд. 7.1. В отличие от оксидов  $s$ - и  $p$ -элементов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ), являющихся диэлектриками, большинство оксидов переходных металлов – полупроводники.

При расщеплении кристалла по идеальным плоскостям координационное число иона металла уменьшается. На рис. 7.15 показана координация иона металла на поверхности простейшего оксида с кубической решеткой типа NaCl (например, NiO) при расколе его по граням (100), (110) и (111). Из-за атомной релаксации ион металла несколько погружается в глубь кристалла, как показано на этом рисунке. На грани (100) поверхности кристалла типа NaCl один катион окружен пятью анионами  $\text{O}^{2-}$ . В результате он оказывается частично погруженным вглубь, а координация соответствует квадратной пирамиде (группа симметрии  $\text{C}_{4v}$ ). На грани (110) у катиона не хватает двух анионов по сравнению с объемом и симметрия переходит из октаэдрической ( $\text{O}_h$ ) в тетраэдрическую ( $\text{T}_d$ ), а на грани (111), где не хватает трех анионов, – в симметрию плоского треугольника ( $\text{D}_{3h}$ ). На ребрах кристаллов и на кристаллических дефектах происходит дальнейшее нарушение симметричной координации. В объеме NiO координация иона  $\text{Ni}^{2+}$  октаэдрическая,  $\text{O}_h$ .



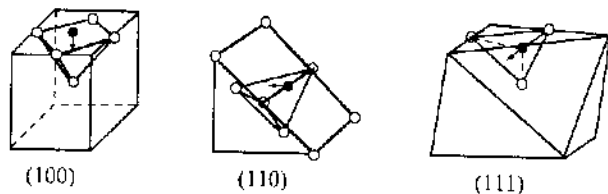


Рис. 7.15. Координация иона металла на гранях кубического оксида MO

Если активным центром на поверхности является ион переходного металла, к нему относятся все рассуждения о влиянии ЭСКП на его энергию и структуру, рассмотренные в разд. 7.3. Естественно, что и поверхностные свойства в ряду соединений переходных металлов будут изменяться аналогично объемным свойствам. На рис. 7.16 представлены значения энергии связи кислорода на поверхности оксидов металлов 4-го периода согласно Г.К. Борескову. Экстремальная картина напоминает (с обратным знаком) уже упоминавшиеся двухпиковые зависимости ЭСКП на рис. 7.4, 7.13 и 7.14.

Взаимодействие между ионами переходных металлов на поверхности приводит к дополнительным структурным эффектам. На поверхности образуется переходный слой, в котором осуществляется переход от нарушенного порядка на поверхности к порядку в объеме кристалла. Это проявляется в изменении магнитных и электрических свойств в приповерхностном слое.

Другое характерное свойство оксидов переходных металлов, также влияющее на поверхность, — наличие нескольких степеней окисления у иона переходного металла, легко переходящих одна в другую. Это приводит к тому, что оксиды переходных металлов очень редко являются стехиометрическими соединениями и содержат тот или иной избыток или дефицит кислорода. По электрическим свойствам оксиды первого типа ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ) являются полупроводниками *p*-типа (дырочными), оксиды второго типа ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — полупроводниками *n*-типа (электронными).

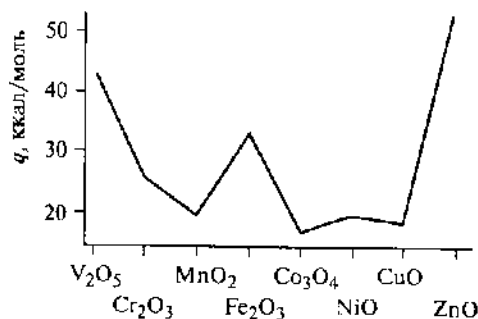


Рис. 7.16. Энергия связи кислорода с металлом на поверхности оксидов металлов 4-го периода в стандартном состоянии по Г.К. Борескову

**Инфракрасная спектроскопия в определении поверхностных центров оксидов.** В разд. 7.2 перечислен ряд физических методов изучения оксидов переходных металлов, которые могут быть применены и для изучения понов переходных металлов на их поверхности. Чаще всего, однако, применяется ИК-спектроскопия. Для исследования поверхности рассматриваются следующие колебания: 1) связей металл–кислород, 2) O—H-групп на поверхности, 3) адсорбированных молекул–индикаторов на непользованных координационных ионах металла.

В общем случае на поверхности оксида можно выделить такие поверхностные центры, которые могут принимать участие в адсорбции и катализе: 1) электроноакцепторные координационно ненасыщенные катионы металла  $\text{M}^{n+}$ ; 2) электронодонорные ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$ ; 3) гидроксильно-гидратный покров. Рассмотрим для конкретности оксид хрома.

В ИК-спектрах на поверхности  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  в области  $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  после окислительной обработки наблюдается пять полос при  $820$ ,  $890$ ,  $980$ ,  $995$  и  $1015\text{ см}^{-1}$ . Сопоставление с ИК-спектром после обработки поверхности кислородом  $^{18}\text{O}_2$  позволило объяснить эти полосы колебаниями Cr—O на поверхности. Более высокочастотные полосы относят к колебаниям кислорода, связанного с катионом, имеющим меньшую координационную насыщенность, а низкочастотные — к более координационно насыщенным катионам.

На рис. 7.17 показаны возможные состояния катионов  $\text{Cr}^{3+}$  на грани (001)  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  на основании ИК-спектров в области M—O-колебаний по А.А. Давыдову.

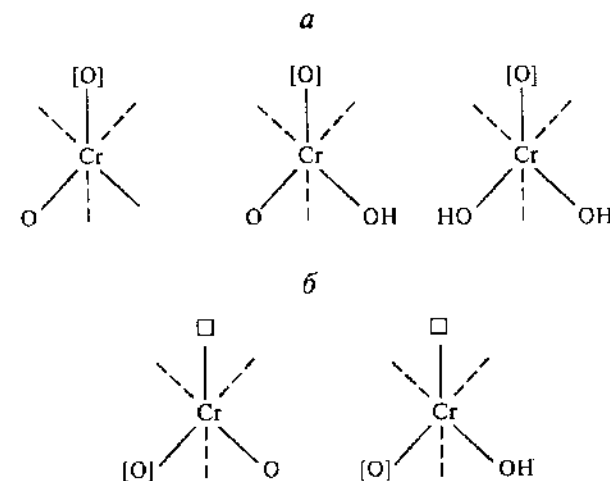
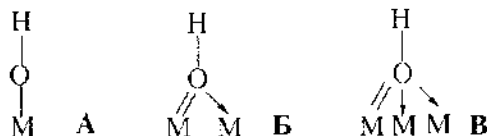


Рис. 7.17. Возможные состояния катионов  $\text{Cr}^{3+}$  на грани (001) окисленного  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  по А.А. Давыдову

а) к.ч. = 5,  $\nu_{\text{Cr—O}}$  980–995  $\text{см}^{-1}$ , б) к.ч. = 4,  $\nu_{\text{Cr—O}}$  1015–1040  $\text{см}^{-1}$ , □ — координационная вакансия

Низкочастотные максимумы ( $\nu_{\text{C-O}}$  980–995  $\text{cm}^{-1}$ ) соответствуют структурам типа (а) с координационным числом 5. При последующей дегидратации поверхности появляются структуры типа (б) (1015–1040  $\text{cm}^{-1}$ ) с координационным числом 4. Аналогичные закономерности, связывающие частоты колебаний М–О со степенью координационной насыщенности, наблюдаются и для других оксидов.

Поверхностные гидроксильные группы изучают с применением ИК-спектров диффузного отражения. Наблюдаются полосы валентных О–Н-колебаний в области 3630–3735  $\text{cm}^{-1}$ . Наличие нескольких полос объясняют существованием О–Н-групп, кислород которых связан с одним, двумя или тремя атомами металла (типы А, Б и В).



Образование координационной связи О→М понижает частоту валентного колебания О–Н, поэтому полосы поглощения О–Н-группы типов А, Б, В должны располагаться в порядке убывания частоты.

Адсорбция молекул-индикаторов – аммиака и пиридина – на кислотных центрах поверхности рассмотрена нами в разд. 6.2. Для характеристики электронного строения и координации ионов переходных металлов часто используют также ИК-спектры адсорбированных СО и NO.

При адсорбции СО на всех оксидах в ИК-спектре проявляются две группы полос поглощения. К области 1100–1700  $\text{cm}^{-1}$  относят карбонатно-карбоксилатные группы (описаны в разд. 6.2), образующиеся за счет окисления СО поверхностным кислородом, а также формиатные группы (1540–1610  $\text{cm}^{-1}$ ), возникающие за счет окисления ОН-группами. В области 2000–2200  $\text{cm}^{-1}$  полосы обусловлены карбонильными группами, связанными с координационно ненасыщенными атомами металла М : С=О.

Диаграмма молекулярных орбиталей СО, адсорбционного комплекса молекулы СО с атомом переходного металла М и схема перекрытия орбиталей в карбонильном комплексе приведены на рис. 7.18.

В изолированной молекуле СО (рис. 7.18,а) два электрона находятся на  $1\sigma$ - и еще два – на  $2\sigma$ -молекулярных орбиталях, образованных из  $1s$ -орбитали кислорода и  $1s$ -орбитали углерода. Следующие по энергии  $3\sigma$ -,  $4\sigma$ -,  $1\pi$ - и  $1\pi$ -молекулярные орбитали построены из атомных  $2s$ -,  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталей и также заняты двумя электронами каждая. Во всех случаях максимумы электронной плотности смещены в сторону атома кислорода.

Две орбитали в молекуле СО являются разрыхляющими:  $2\pi$ -орбиталь составлена в основном из  $2p_z$ -орбиталей кислорода, а  $5\sigma$ -орбиталь образо-

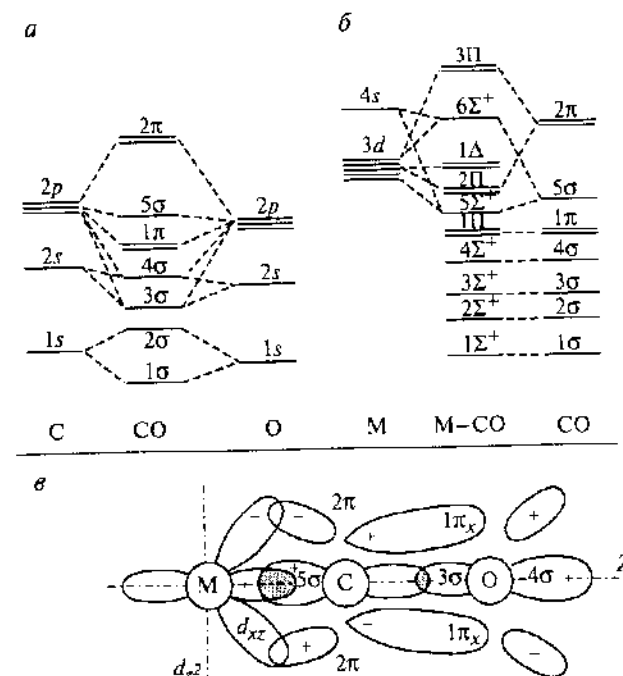


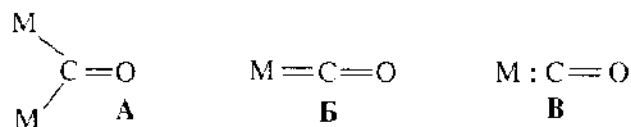
Рис. 7.18. Диаграмма молекулярных орбиталей оксида углерода (а), карбонильного комплекса с металлом (б) и схема перекрытия молекулярных орбиталей в карбонильном комплексе (в)

вана  $2p_z$ -орбиталями углерода. Первая соответствует двум электронам около атома кислорода, вторая – неподеленной электронной паре, находящейся около атома углерода и направленной от этого атома по оси молекулы. Эта неподеленная пара в значительной степени компенсирует смещение остальных орбиталей к кислороду и приводит к тому, что суммарный дипольный момент СО очень мал.

При образовании комплекса атома металла с молекулой СО разрыхляющая  $5\sigma$ -орбиталь перекрывается с вакантной  $d_{z^2}$ -орбиталью металла с образованием донорно-акцепторной связи СО с металлом и орбитали  $5\Sigma^+$  (рис. 7.18,б). Обратный переход электронов с заполненной  $3d$ -орбитали ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ) металла на вакантную разрыхляющую  $2\pi$ -орбиталь СО приводит к образованию дативной связи. Образование донорно-акцепторной связи М←С, т.е. смещение электронов к металлу (и, следовательно, появление положительного заряда на СО), будет повышать частоту колебания СО. Наоборот, образование дативной связи М→С, т.е. смещение  $d$ -электронов на разрыхляющую орбиталь адсорбированной молекулы СО (появление отрицательного заряда на ней), будет понижать частоту колебания СО. Во

втором случае молекула CO связана с поверхностью менее прочно, чем в первом случае. Прочность донорно-акцепторной связи  $M-C-O$  в оксидах 4-го периода монотонно возрастает от CaO к NiO и уменьшается для CuO. Прочность дативной связи растет от CaO к TiO<sub>2</sub>, затем уменьшается вплоть до NiO и несколько повышается для CuO. С ростом прочности связи частота колебания C—O сдвигается в высокочастотную область.

Было показано, что полосы колебаний C—O в карбонильных комплексах принадлежат комплексам разного строения. Полосы в области 1800–1900 см<sup>-1</sup> относят к мостиковым комплексам (А), а полосы в области 2030–2120 см<sup>-1</sup> – к линейным комплексам (Б), изображенным на рис. 7.18.



Есть еще полосы C—O при 2140–2150 см<sup>-1</sup>, которые предположительно относят к  $\sigma$ -комплексам (В). В таких комплексах связь с координационно ненасыщенным ионом металла осуществляется только за счет неподеленной пары электронов атома углерода.

ИК-спектроскопическое исследование адсорбции CO на оксидных катализаторах позволяет устанавливать присутствие координационно ненасыщенных катионов на поверхности даже и в том случае, если их концентрация на поверхности составляет доли монослоя. Увеличение отрицательного заряда на карбониле или уменьшение степени окисления металла сопровождается уменьшением величины  $\nu_{CO}$ . Более низкая степень окисления металла, т.е. ббльшая электронная плотность на металле, обуславливает увеличение  $\pi$ -компоненты связи, что приводит к уменьшению порядка связи C—O по отношению к нейтральному состоянию. Положительный заряд на карбониле или увеличение степени окисления металла, напротив, приводит к увеличению порядка связи C—O по отношению к нейтральному соединению и увеличению  $\nu_{CO}$ .

При изучении адсорбции CO на оксидах Ni, на металлическом Ni и на цеолитах NiY было показано, что полоса при 2217 см<sup>-1</sup> соответствует окисленному состоянию Ni<sup>2+</sup>, а полоса при 2080–2090 см<sup>-1</sup> – восстановленному состоянию Ni<sup>0</sup>. Полоса при 2145 см<sup>-1</sup> была приписана промежуточному состоянию Ni<sup>+</sup>. На медных катализаторах полоса при 2190 см<sup>-1</sup> была объяснена адсорбцией CO на Cu<sup>2+</sup>, полоса при 2100–2110 см<sup>-1</sup> – адсорбцией на Cu<sup>0</sup>, а полоса при 2140–2165 см<sup>-1</sup> – адсорбцией на Cu<sup>+</sup>.

Адсорбция оксида азота NO приводит к появлению в ИК-спектре также двух групп полос: нитритно-нитратных комплексов в области 1200–1600 см<sup>-1</sup> и нитрозильных в области 2100–2400 см<sup>-1</sup>. Как и в случае CO, адсорбция NO с образованием нитрозидов может быть использована для определения заряда и координации поверхностных координационно ненасыщенных ионов металла, адсорбирующих NO. Частота колебания  $\nu_{NO}$  растет с ростом степени окисления металла, причем различия здесь даже больше, чем при адсорбции CO.

**Разбавленные твердые растворы ионов переходных металлов.** Электронное строение: степень окисления, координацию поверхностных атомов переходных металлов  $M^{n+}$  и их способность к координации с различными лигандами-адсорбатами удобно изучать на примере разбавленных оксидных систем:  $M^{n+}/Al_2O_3$ ,  $M^{n+}/MgO$  и др. Оксидные системы с нанесенными ионами переходных металлов используют также в качестве катализаторов. В таких системах можно исследовать относительную роль локальных и коллективных взаимодействий. При больших разбавлениях оксида переходного металла непереходным  $d-d$ -взаимодействие может исчезнуть и получатся изолированные ионы переходного металла в матрице диэлектрика. Фундаментальным вопросом, важным для адсорбции и катализа, является проблема распределения катионов в разбавленных оксидных системах: происходит ли сегрегация катионов в кластеры или же они распределены равномерно по всему объему или поверхности.

Среди разбавленных оксидных систем можно выделить системы трех основных типов:

1) истинные твердые растворы замещения, когда ион переходного металла имеет ту же валентность, ту же координацию и тот же или близкий размер, что и ион основной матрицы, например Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> в матрице MgO; Cr<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в матрице Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

2) системы, в которых ион переходного металла отличается по валентности, размеру или симметрии орбиталей от иона металла основной матрицы (например, Cr<sup>3+</sup> или Cu<sup>2+</sup> в MgO; V<sup>5+</sup>, Cr<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup> в SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.). В этом случае введенные ионы могут: а) входить в твердый раствор за счет компенсации заряда другими ионами (например, Cr<sup>3+</sup> в MgO может быть компенсирован ионом Li<sup>+</sup>); б) переходить в другое состояние окисления; в) стабилизироваться только на поверхности; г) образовывать химическое соединение;

3) системы, в которых ион переходного металла имеет ту же химическую природу, что и ион матрицы, но иное состояние окисления (например, Ti<sup>3+</sup> в TiO<sub>2</sub>).

Подробно изучен твердый раствор NiO в MgO или Ni<sub>3</sub>Mg<sub>11</sub>O. Ионные радиусы Ni и Mg близки: 0.074 нм для Mg<sup>2+</sup> и 0.072 нм для Ni<sup>2+</sup>. Оба оксида

имеют гранецентрированную кубическую решетку и образуют непрерывный ряд твердых растворов. При прокаливании при 950 °С получается твердый раствор  $Ni_xMg_{1-x}O$ , в котором распределение разных катионов близко к статистическому. При  $x < 0.01$  в спектре ЭПР обнаруживается синглетная линия, соответствующая иону  $Ni^{2+}$ , а в оптических спектрах - полоса  $d-d$ -переходов, отвечающая иону  $Ni^{2+}$  в октаэдрической конфигурации. При высокой температуре концентрация ионов  $Ni^{2+}$  на поверхности и в объеме выравнивается, как показывают данные по адсорбции NO на поверхности твердого раствора.

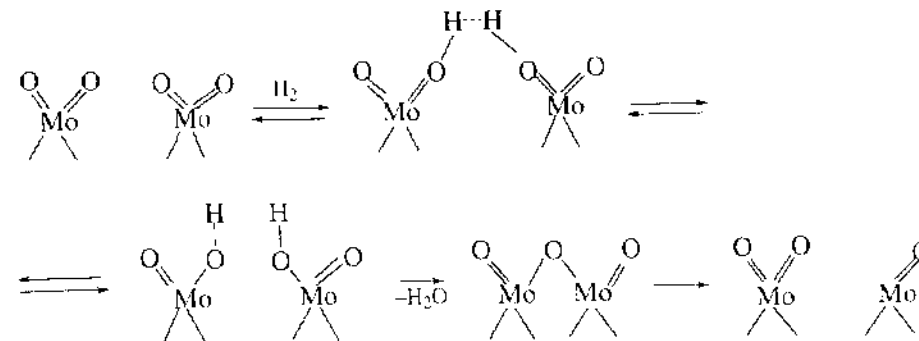
Прокаливание при более низкой температуре не приводит к выравниванию концентрации  $Ni^{2+}$ . Магнитные измерения указывают на образование кластеров с  $d-d$ -взаимодействием между ионами  $Ni^{2+}$ . Судя по спектрам диффузного отражения, на поверхности часть ионов  $Ni^{2+}$  находится в тетраэдрической конфигурации, а часть окислена до  $Ni^{3+}$ . Ионы такой конфигурации могут быть стабилизированы на поверхности за счет вакансий и за счет остающихся примесей (ОН-группы, карбонаты, ионы щелочных металлов и др.).

Изучение каталитической активности разбавленных твердых растворов показало различные закономерности. В разложении  $N_2O$  на образцах  $Ni_xMg_{1-x}O$ , прокаленных при высокой температуре, каталитическая активность растет линейно с ростом концентрации ионов  $Ni^{2+}$ . Иначе говоря, удельная активность в расчете на один атом Ni постоянна. Прокаливание при более низкой температуре систем  $Ni_xMg_{1-x}O$ ,  $Co_xMg_{1-x}O$  и  $Cr_xAl_{2-x}O_3$  для той же реакции привело к другой зависимости: росту удельной активности в расчете на атом переходного металла с ростом концентрации  $x$ . В другой реакции - окислении  $H_2$  на  $Co_xMg_{1-x}O$  и  $Cu_xMg_{1-x}O$  - удельная активность также возрастает с ростом концентрации Co или Cu. Это указывает на важность  $d-d$ -взаимодействия и электронных переходов в активном центре.

Вследствие их практической важности детально были изучены оксиды Cr, V и Mo, нанесенные на  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , MgO, активированный уголь или алюмосиликаты. По данным УФ-вид-спектроскопии диффузного отражения, Mo на поверхности  $Al_2O_3$  и MgO при низкой концентрации (меньше 5%) находится в тетраэдрической координации, что указывает на образование поверхностных молибdates  $MoO_4^{3-}$ . При больших концентрациях конфигурация атома Mo октаэдрическая, что указывает на образование слоя  $MoO_3$ . При восстановлении Mo/ $Al_2O_3$ , по данным ЭПР, оптической и рентгеноэлектронной спектроскопии, образуются низшие валентные состояния  $Mo^{5+}$  и  $Mo^{4+}$  в различной конфигурации:  $[HMoO_4]^{2-}$ ,  $[Mo_2O_7]^{4-}$ ,  $[MoO(OH)]^{2+}$ ,  $[Mo_2O_3]^{4+}$  и др. В обогащенной молибденом области как на

поверхности, так и в объеме возникают полиокси-анионы, содержащие  $Mo^{6+}$  и  $Mo^{5+}$ , а также окси-катионы  $MoO^{3+}$ .

При восстановлении  $MoO_3/Al_2O_3$  вместо изолированных центров на поверхности могут образовываться биядерные центры.



В этой схеме биядерный центр из двух ионов  $Mo^{5+}$  далее диспропорционирует на  $Mo^{6+}$  и  $Mo^{4+}$ .

## 7.5. ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Имобилизованные (anchored) комплексы**  $\mathbf{I}-(X)_xM_mY_y$  [где  $\mathbf{I}$  - поверхность; M - атом переходного металла; X - иммобилизующий центр (поверхностные лиганды); Y - внешние лиганды;  $x, m, y$  - стехиометрические числа] могут сочетать высокую активность и селективность, присущую гомогенным катализаторам, а также технологические удобства гетерогенных катализаторов. В общем случае такие комплексы могут быть моно- или полиядерными ( $m > 1$ ), в частности, могут содержать атомы разных переходных металлов. Атомы металла M могут быть связаны с более чем одним иммобилизующим центром X ( $x > 1$ ). Связка с носителем часто осуществляется с помощью металлоорганических соединений. Такие иммобилизованные комплексы могут быть сами катализаторами или служить предшественниками для синтеза катализаторов (рис. 7.19). При разложении и восстановлении иммобилизованных комплексов Ni, Pt, Pd можно получить высокодисперсные частицы соответствующих металлов M



где E - атом оксида-носителя.

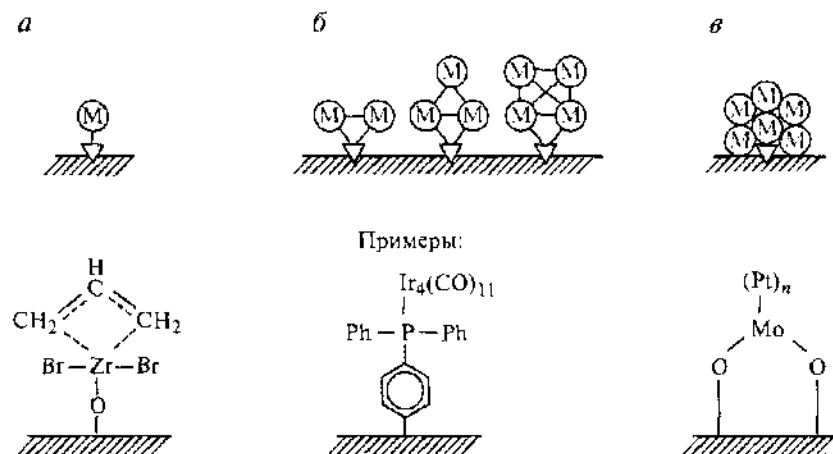


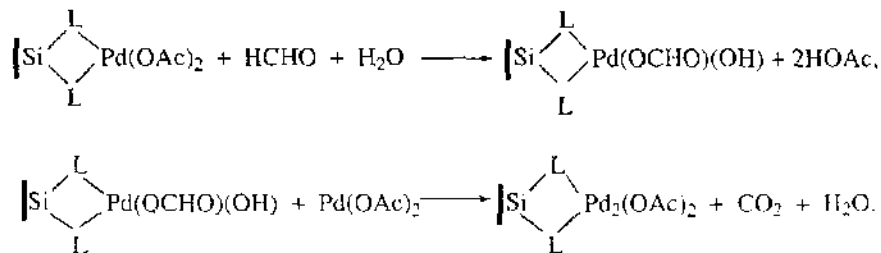
Рис. 7.19. Катализаторы различных типов, содержащие иммобилизованные комплексы, по Ю.И. Ермакову

а – мономерный комплекс, б – би- или полиядерные комплексы (иммобилизованные кластеры), в – полиядерный центр с неопределенным числом атомов металла, ∇ – центр иммобилизации (поверхностный лиганд), М – атом (или комплекс) переходного элемента

Показано, например, что с помощью фосфиновых лигандов можно иммобилизовать полиядерные комплексы (кластеры)  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  и  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  и далее изучить процесс формирования частичек Rh и Ru и зависимость каталитической активности от числа атомов металла в комплексе.

Исследование каталитических свойств иммобилизованных комплексов с известной структурой позволяет также изучить механизм катализа соединениями переходных металлов, если такой комплекс не изменяется в условиях катализа.

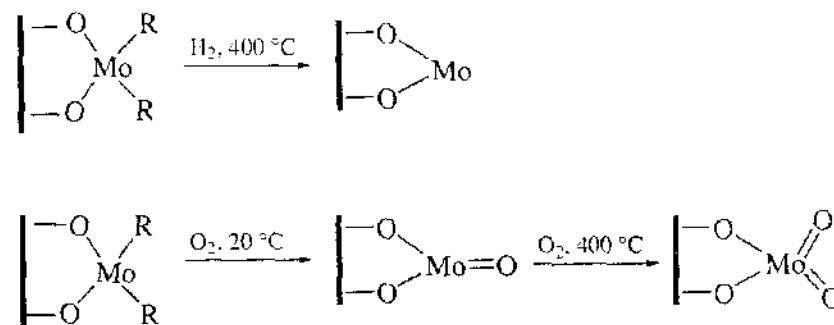
Моно- и биядерные комплексы палладия, иммобилизованные на  $\text{SiO}_2$ , получают по реакции



где L – лиганд,  $\Pi$  – поверхность. Повторяя реакции, можно получить поверхностные кластеры, содержащие до пяти атомов Pd.

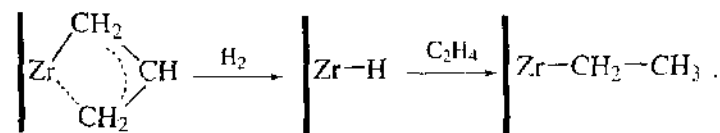
Исследования биметаллических Pt–Re- и Pt–Sn-катализаторов, проведенные Ю.И. Ермаковым с сотрудниками с помощью техники иммобилизации, показало их повышенную на один порядок каталитическую активность в гидрировании бензола и некоторых других реакциях. Иммобилизующим на  $\text{SiO}_2$  агентом был  $\text{Re}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , а Pt вводили в виде комплекса  $\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_7)_3$ . После восстановления водородом получалась Pt в сверхдисперсном состоянии (частички размером меньше 1 нм), в то время как в Pt–Re-катализаторе, полученном обычной пропиткой, частички имели размер 4 нм. Re в иммобилизованном катализаторе имел степень окисления 2.5. Отсюда был сделан вывод, что в биметаллическом катализаторе второй компонент (Re, Sn, W), активирующий металл платиновой группы (Pt, Rh, Pd), должен быть выбран из числа трудно восстанавливаемых элементов, способных связываться с носителем.

Иммобилизованные на оксидах ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) металлоорганические комплексы элементов VI группы могут быть превращены в ионы с различной степенью окисления.



Образование Mo-комплексов в разной степени окисления и аналогичных W-комплексов было доказано спектральными и хемосорбционными исследованиями.

Нанесение π-аллильных комплексов циркония на MgO или  $\text{SiO}_2$  приводит к формированию катализатора полимеризации олефинов



Далее протекает полимеризация по механизму *цис-внедрения* лигандов, описанному нами в следующем разделе. Цирконий остается в окислительном состоянии  $\text{Zr}^{4+}$ . При специальной восстановительной обработке в носи-

теле можно создать кислородные вакансии  $\text{D}_{\text{O}_2}$  рядом с цирконием. Тогда получится состояние  $\text{Zr}^{+3}$ , имеющее другие каталитические свойства. Модифицируя активный Zr-центр, можно получить набор катализаторов разной активности, приводящих к полимеру с разными свойствами.

В качестве носителя для иммобилизованных комплексов в последнее время часто применяют мезопористые материалы МСМ-41 (см. разд. 6.4). Широкие поры позволяют сохранить структуру комплексов, наиболее близкую к гомогенному комплексу. Вместе с тем высокая удельная поверхность обеспечивает высокую каталитическую активность в расчете на 1 г катализатора.

Применяя оптически активные лиганды (например, *d*-винную кислоту), можно модифицировать структуру иммобилизованных комплексов и осуществить асимметрический синтез. Больше всего этот прием использовали для асимметрического гидрирования на металлических катализаторах (см. разд. 9.8).

**Иммобилизованные ферменты.** Иммобилизованные ферменты можно получить путем образования ковалентных или полярных связей между ферментом и носителем ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , органические носители – синтетические полимеры, целлюлоза, декстрановые гели). Применяют также инкапсулирование фермента внутри пористых тел, обратных мицелл или полимерных гелей, а также сшивку молекул белкового полимера между собой (например, глутаровым альдегидом или диметилловым эфиром димидоадипиновой кислоты). Носитель при ковалентной иммобилизации ферментов обычно предварительно активируют, обрабатывая, например, бромцианом, азотистой кислотой или цианурхлоридом. Благодаря этому на поверхности носителя образуются активные группировки, которые способны вступать во взаимодействие с группами  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$  фермента.

Иммобилизация создает возможности технологического использования ферментов. Полученные катализаторы более стабильны термически. Их можно удалять из реактора и использовать повторно, можно осуществлять непрерывный процесс.

Иммобилизованные ферменты применяют в промышленности для синтеза *L*-аминокислот, например для синтеза 6-аминопенициллиновой кислоты, из которой получают пенициллины. При ферментативном гидролизе лактозы (дисахарида) образуются моносахариды: глюкоза и галактоза. Этот процесс осуществлен в США в многотоннажном варианте с использованием иммобилизованного фермента инвертазы, чтобы сделать коровье молоко усвояемым для людей черной и желтой рас (иногда и белой), страдающих молочной недостаточностью.

## 7.6. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Ранее мы отмечали, что соединения переходных металлов являются катализаторами большого числа реакций, в том числе процессов окисления, восстановления и др. В этой главе мы рассмотрим каталитические процессы, протекающие только по координационному механизму и не включающие окислительно-восстановительные стадии. Наиболее обширным классом процессов такого типа является полимеризация олефинов.

**Катализаторы Циглера–Натты.** Полимеризацией называют процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором молекула полимера (макромолекула) образуется путем присоединения молекул низкомолекулярного соединения – мономера – к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. В полимеризацию вступают вещества, содержащие кратные связи  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  либо циклические группировки (этиленоксид). Полимеризация может протекать по разному механизму: катионному, анионному, координационному. Она необязательно является каталитической реакцией: радикальная полимеризация может протекать с инициатором без катализатора. Рассмотрим здесь координационно-анионную полимеризацию, при которой встраиванию очередной молекулы мономера в растущую цепь предшествует ее координация с активным центром – атомом переходного металла – катализатора. Таким образом, основная роль катализатора здесь заключается в том, чтобы удерживать растущую цепь полимера и активировать молекулу мономера для встраивания его в растущую цепь.

До открытия каталитической полимеризации этилена полиэтилен с 1930-х годов получали путем радикальной полимеризации этилена при высоких давлениях (130–250 МПа) и температуре (190–300 °С). Инициатором полимеризации являлись пероксиды, например пероксид бензоила или лауроила. Получался аморфный высокомолекулярный полимер ( $M = 3 \cdot 10^4 \div 4 \cdot 10^5$ ) с большим количеством разветвлений.

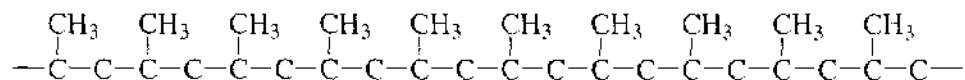
В 1953 г. почти одновременно были сделаны три открытия в области каталитической полимеризации этилена при низком давлении. Фирма «Стандарт Ойл оф Индиана» получила полиэтилен на твердом катализаторе  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а фирма «Филипс Петролеум» (США) – на катализаторе  $\text{CrO}_3$ , нанесенном на алюмосиликат. К. Циглер в Институте Макса Планка (ФРГ) получил гомогенный катализатор из  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в растворе углеводорода, на котором при низких температуре (70–95 °С) и давлении (1–3 МПа) происходила быстрая полимеризация этилена. Полученный полиэтилен обладал более высокой кристаллическостью, большей жесткостью и имел более регулярную структуру, чем полиэтилен высокого давления. При дей-

ствии этого катализатора на пропилен проходила лишь димеризация пропилена.

В 1954 г. Дж. Натта в Миланском университете (Италия) применил гетерогенный катализатор – кристаллический  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$  – для полимеризации пропилена в углеводородном растворителе и впервые получил стереорегулярные полимеры пропилена. С тех пор катализаторы, состоящие из соединений переходных металлов [ $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $VOCl_3$ ,  $(C_2H_5)_2TiCl_2$  и др.] с алкильными производными и другими соединениями металлов I–III групп ( $AlR_3$ ,  $AlR_2Cl$ ,  $LiR$ ,  $MgRCl$ ,  $ZnR_2$  и др.) называют *катализаторами Циглера–Натты*.

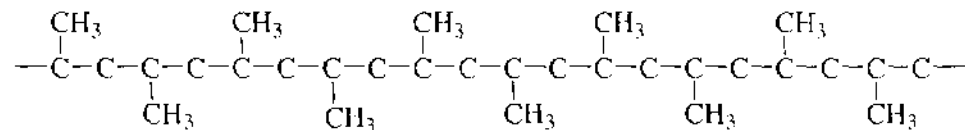
В 1963 г. Циглер и Натта были отмечены за свое открытие Нобелевской премией.

Натта предложил также терминологию стереорегулярных полимеров. *Полимер* называют *стереорегулярным*, если последовательность фрагментов является регулярной, т. е. молекула может быть описана единственным типом звеньев в единственной последовательности их расположения. *Полимер*, в котором нереагирующие группировки при двойной связи повернуты по одну сторону от основной полимерной цепи, был назван *изотактическим*. Например, строение изотактического полипропилена таково:



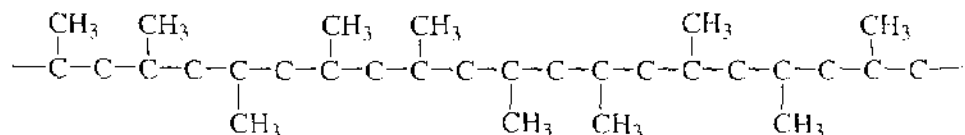
Изотактический полипропилен имеет вторичную спиральную структуру с периодом в три мономерных звена.

Если алкильные группы расположены регулярно, но по разные стороны от основной цепи, то *полимер* называют *синдиотактическим*:



Синтез синдиотактического полимера был впервые осуществлен на гомогенном катализаторе  $VCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl$ .

*Полимер*, в котором не наблюдается упорядоченности боковых групп, называют *атактическим*



В работах Натты до 80–90% полипропилена имело изотактическую структуру. Его получали на тонкоизмельченной фиолетовой слоистой модификации  $\alpha$ - (или  $\gamma$ -)  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ . Его молекулярная масса – от  $7 \cdot 10^4$  до  $3 \cdot 10^5$ . Впоследствии были найдены и другие последовательности расположения боковых групп в полимерах, например, такие, в которых стереорегулярность наблюдается на протяжении нескольких звеньев.

В 2000 г. мировое производство полиэтилена низкого давления достигло 15 млн т/год, полиэтилена высокого давления – 28 млн т/год, а полипропилена – 22 млн т/год. Ожидается, что в 2010 г. будет произведено 110 млн т полиолефинов.

**Механизм полимеризации на катализаторах Циглера–Натты.** Многие реакции с участием комплексов происходят по механизму *цис-внедрения лигандов*:



где L – лиганд, связанный с атомом металла  $\pi$ -связью, например, молекула олефина, а R – лиганд, связанный  $\sigma$ -связью с тем же металлом. Источником лиганда R является металлоорганическое соединение  $AlR_3$  или  $AlR_2Cl$ . Механизм полимеризации олефинов через *цис-внедрение лигандов* был предложен П. Коссе около 40 лет назад и применяется с небольшими изменениями и сейчас.

Предположили, что полимеризация олефинов протекает по ассоциативному механизму, в котором активный центр – ион переходного металла ( $Ti^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Cr^{5+}$  и др.) – одновременно удерживает растущую цепочку полимерной молекулы и адсорбированную молекулу олефина. Для полимеризации олефинов наиболее активны катионы с электронной конфигурацией  $d^1$  и  $d^2$ . Адсорбированный олефин находится в координационной вакансии в состоянии  $\pi$ -комплекса, показанного на рис. 7.20. В катализаторе Натты в структуре  $\alpha$ - $TiCl_3$  каждый атом Ti окружен шестью атомами Cl. На поверхности атом титана связан с четырьмя ионами хлора в координационном окружении, еще два координационных места заняты алкильной или растущей полимерной группой и вакансией  $\square$ , в которой удерживается молекула олефина. Это создает асимметрию вокруг атома Ti и обеспечивает стереоспецифическую полимеризацию пропилена и высших олефинов.

На поверхности катализатора Циглера–Натты ( $TiCl_3$ , алкилированной группой R, например группой  $C_2H_5$ ) полимеризация олефина протекает через внедрение его молекулы у начала растущей цепочки полимера.

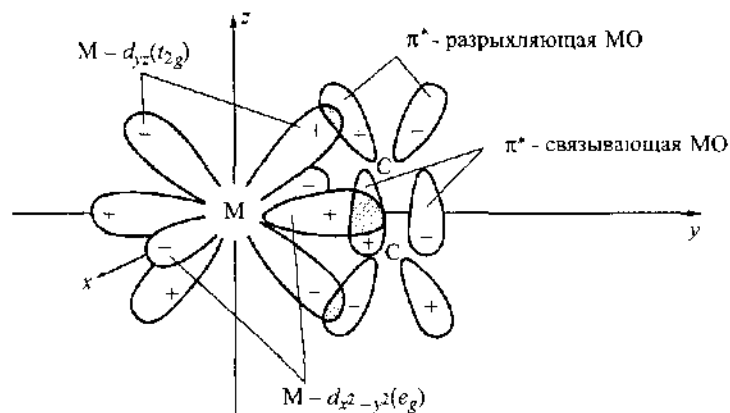
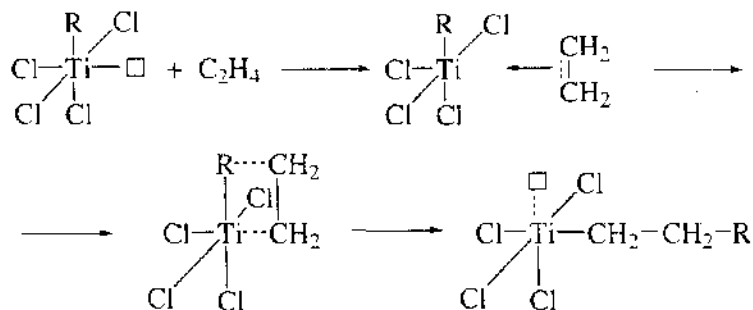


Рис. 7.20. Схема молекулярных орбиталей в комплексах этилена с ионом переходного металла в конфигурации  $d^1$



( $\square$  – координационная вакансия).

При этом в координационной сфере атома Ti вакансия  $\square$ , по которой образуется  $\pi$ -комплекс олефина, и растущая цепочка полимера постоянно меняются местами.

На рис. 7.21 приведены кривые потенциальной энергии по Коссе для колебаний  $M-R$ ,  $M_f-R$  и  $C_{(1)}-C_{(2)}$  в октаэдрических комплексах  $MA_4R(C_2H_4)$  и  $M_fA_4R(C_2H_4)$ , где  $M$  – неперегородный металл,  $M_f$  – переходный металл,  $A$  – анион,  $R$  – алкил. Для простоты потенциальные энергии обоих комплексов изображены в гармоническом приближении простыми параболоми одинаковой глубины. В равновесном положении связь комплекса  $M_fA_4$  с группой  $R$  осуществляется путем перекрывания электронов алкила с аксиальной орбиталью (например, с  $d_{2z}$ ). Колебания алкильной группы в плоскости чертежа в случае комплекса переходного металла имеют значительно большие амплитуды по сравнению с комплексом неперегородного металла за счет дополнительного перекрывания с  $d_{yz}$ -орбиталью, которого не

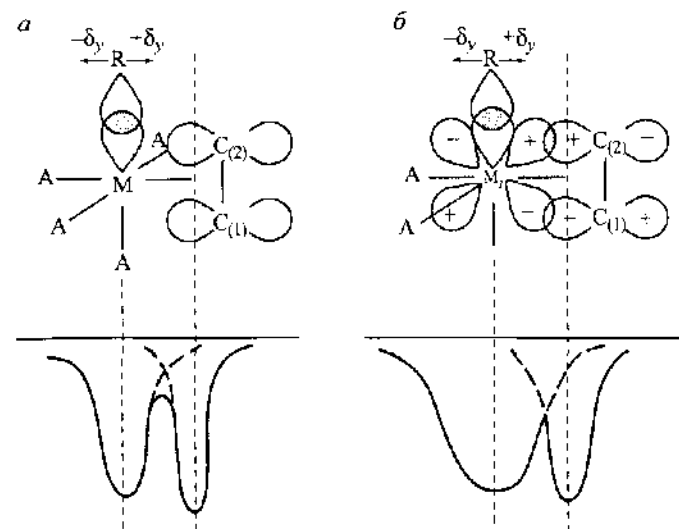


Рис. 7.21. Схема перекрывания орбиталей и кривые потенциальной энергии для октаэдрических комплексов неперегородных ( $M$ ) и переходных ( $M_f$ ) металлов, приводящих к полимеризации этилена, по Коссе

$a - MA_4R(C_2H_4)$ ,  $b - M_fA_4R(C_2H_4)$

было в равновесном положении. Таким образом, при одной и той же прочности связи (глубина потенциальной ямы) связь в комплексе переходного металла будет более реакционноспособной. При большом отклонении произойдет диссоциация связи  $M-R$  или  $M_f-R$  и образование связи  $C_{(2)}-C_{(3)}$ , где  $C_{(3)}$  – углеродный атом алкильной группы, ближний к атому металла. Видно, что энергетический барьер между двумя потенциальными ямами ниже в случае переходного металла. Таким образом, роль переходного металла в присоединении группы  $R$  к олефину заключается в том, что металл предоставляет свою вакантную  $d_{yz}$ -орбиталь, чтобы удержать мигрирующую группу  $R$ .

Качественная схема образования молекулярных орбиталей для полимеризации этилена приведена на рис. 7.22. Здесь  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – связывающие орбитали. Стабилизирующий эффект возникает за счет возможности обратного смещения  $d$ -электронов с одной из  $t_{2g}$ -орбиталей (на рисунке –  $d_{yz}$ ) на свободную разрыхляющую  $\pi$ -орбиталь этилена с образованием молекулярной орбитали  $\varphi_2$ . Для элементов, не имеющих (или имеющих лишь несколько)  $d$ -электронов,  $\varphi_2$ -орбиталь будет пустой или частично заполненной. Следовательно, нельзя ожидать большой стабилизации при образовании  $\pi$ -комплекса. Однако энергия молекулярной орбитали  $\varphi_2$  ниже, чем исходной орбитали  $d_{yz}$ , которая вначале была сравнима с  $d_{xz}$  и  $d_{xy}$ .



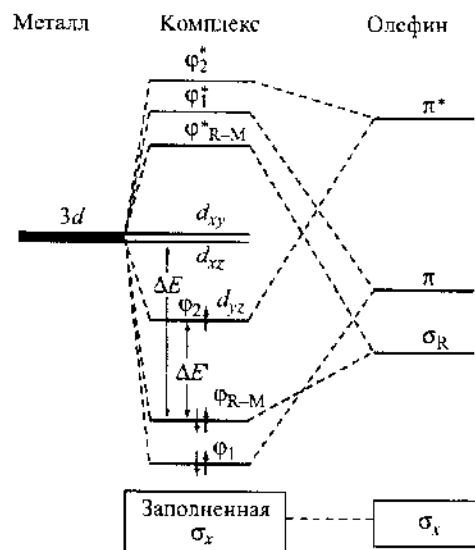


Рис. 7.22. Структура молекулярных орбиталей в комплексах этилена с ионом переходного металла в конфигурации  $d^1$

Алкилирование поверхности  $TiCl_3$  металлоорганическими соединениями, например  $Al(C_2H_5)_3$ , было доказано специальными экспериментами. На рис. 7.22 молекулярная орбиталь, характеризующая  $\sigma$ -связь  $Ti$  с алкильной группой, — это орбиталь  $\phi_{R-M}$ . При понижении орбитали  $d_{yz}$  до уровня  $\phi_2$  уменьшается энергетический разрыв  $\Delta E'$  между этой орбиталью и заполненной орбиталью  $\phi_{R-M}$ . Вследствие этого повышается возможность термического возбуждения электрона с орбитали  $\phi_{R-M}$  на  $\phi_2$ , где имеется вакансия для еще одного электрона. Связь  $R-M$  разрывается, а молекула олефина внедряется у основания растущей цепи, как это было показано на приведенной выше схеме.

Таким образом, для каталитической активности необходимо наличие  $t_{2g}$ -орбиталей, на которых, с одной стороны, должны находиться  $d$ -электроны для облегчения дативного взаимодействия, а с другой — их должно быть немного (один–три) для облегчения возможности перехода электрона с орбитали  $\phi_{R-M}$ .

На основании рассмотрения электронных спектров комплексов было показано, что в лучших катализаторах исходный  $d$ -уровень катиона должен находиться между  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбиталями этилена. Этому условию в 4-м периоде лучше всего удовлетворяют соединения  $Ti$ , в 5-м периоде — соединения  $Zr$ . Оксиды переходных металлов при этом каталитически активны, как и хлориды. Несколько по иному механизму происходит лишь инициирование полимеризации при алкилировании активного центра группой  $R$ .

При переходе от  $Ti$  к  $V$  и  $Cr$  подвижность метильной группы, охарактеризованная энергетическим расстоянием между орбиталями  $\sigma-CH_3$  и  $d_{xy}$ , уменьшается. Одновременно ослабляется взаимодействие между металлом и  $C_2H_4$ . Возможно, последним обстоятельством обусловлено уменьшение каталитической активности при переходе от  $Ti$ - к  $Cr$ -катализаторам.

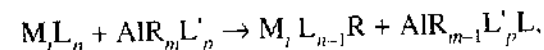
Рассмотрение внедрения пропилена в растущую цепь показывает, что при описанной выше конфигурации стереохимия расположения начала растущей цепи и координируемого пропилена приводит к образованию изотактического полимера, а стереохимия конца растущей цепи облегчает образование синдиотактического полимера.

Физическими методами достаточно надежно установили образование алкильных производных переходных металлов, входящих в состав координационно ненасыщенных комплексов, т.е. схема Коссе подтвердилась.

Доказано и то, что рост полимерной цепи осуществляется за счет многократного внедрения мономера по связи металл–углерод. Протекает истинный катализ, а не инициирование. Полимеризация олефинов — быстрый процесс. Время развития цепи составляет  $\sim 10^{-2}$ – $10^{-3}$  с и при степени полимеризации  $10^4$  время одного акта внедрения равно  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  с. Такие высокие скорости соответствуют временам быстрых биологических процессов.

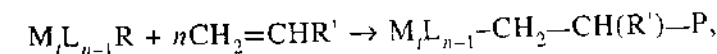
Основные стадии полимеризации на катализаторах Циглера–Натты, включая образование катализатора в активной форме, в общем виде можно написать следующим образом.

1. Реакция между соединением переходного металла ( $M_l$ ) и алкилалюминиевым сокатализатором, образующая активную связь металл–углерод:



где  $R$  — алкильная группа,  $L$  и  $L'$  — лиганды (например, атомы галогенов),  $m + p = 3$  и обычно  $n = 3$ .

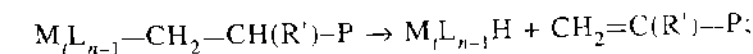
2. Рост полимерной цепи путем присоединения мономерной молекулы по активной связи  $M_l-R$ :



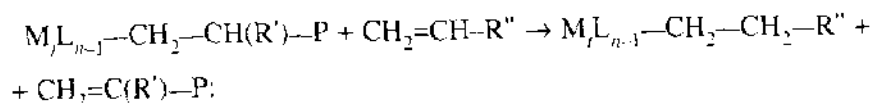
где  $P$  — растущая полимерная цепь.

3. Реакции обрыва цепи, которые можно конкретизировать:

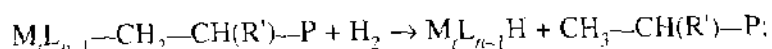
3а) обрыв путем отщепления  $\beta$ -водорода



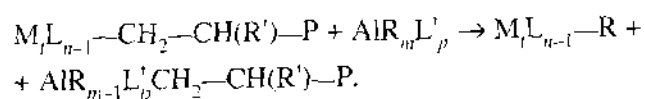
3б) обрыв за счет мономера



3в) обрыв за счет переноса водорода



3г) обрыв за счет переноса алкилалюминиевого сокатализатора



В результате обрыва цепи всех четырех видов образуются новые связи:  $M_n - H$  или  $M_n - Alk$ , которые снова инициируют полимеризацию. При этом возникают ненасыщенные (стадии 3а и 3б) или насыщенные (стадии 3в и 3г) полимерные молекулы.

**Развитие гетерогенных катализаторов полимеризации.** Наряду с катализаторами Циглера–Натты в промышленности до сих пор применяют оксиды Cr, Co и Mo на носителях. Их, так же как и металлоорганические катализаторы, используют для полимеризации олефинов и диенов. Например, для газофазной полимеризации этилена (70–140 °С, давление 4 МПа) применяют хромоксидный катализатор с содержанием Cr на алюмосиликатном носителе ~25% (мас.). Процесс отличается простотой. Получается полимер с широким распределением по молекулярной массе. Выход полимера – до 300 кг полимера на 1 г металла. Стереоспецифичность этих катализаторов значительно ниже, чем металлокомплексных.

После первого катализатора Циглера  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$  и первого катализатора Натты  $\alpha-TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$  произошло замещение  $\alpha-TiCl_3$  на  $\gamma$ - или  $\delta-TiCl_3$ , а  $Al(C_2H_5)_3$  – на  $Al(C_2H_5)_2Cl$ . Такие катализаторы широко использовали более 10 лет.

В первоначальных катализаторах Циглера–Натты в полимеризации участвовали менее 1% атомов титана. Их производительность – только 5 кг полипропилена на 1 г Ti. В 1960-х годах были получены новые катализаторы полимеризации олефинов с увеличением числа активных центров и, следовательно, производительности процесса. Последняя возросла до  $10^6$  г/г катализатора. Соединения Ti наносили на безводный  $MgCl_2$ , соль изоморфную  $TiCl_3$ , позволяющую получить активные центры, близкие по структуре к центрам на  $TiCl_3$  (иногда на  $MgO$ ). В присутствии  $Al(C_2H_5)_3$  адсорбированные молекулы  $TiCl_4$  восстанавливаются до  $TiCl_3$  с конечной геометрией, близкой к геометрии центров на кристаллическом  $TiCl_3$ .

В работах В.А. Захарова было изучено влияние условий активации  $MgCl_2$  на структуру и каталитическую активность нанесенных Ti–Mg-катализаторов, приготовленных различными способами: 1) адсорбцией  $TiCl_4$  на высокодисперсный  $MgCl_2$ , полученный из несольватированного бутилмагнийхлорида. 2) адсорбцией  $TiCl_4$  на  $MgCl_2$ , активированный размолом. 3) совместным размолом  $MgCl_2$  с  $TiCl_4$ . Была обнаружена обратная зависимость между числом активных центров Ti(II) и Ti(III) и размером области когерентного рассеяния  $MgCl_2$ . Отсюда следует, что  $MgCl_2$  – не инертный носитель, но он модифицирует электронные свойства Ti, увеличивая его электрофильность и доступность для координации с мономером. После взаимодействия с алюминийорганическим соединением изолированные комплексы Ti(IV) переходят в поверхностные ассоциаты, содержащие Ti(III); в состав таких ассоциатов входят активные центры этих систем.

Успех катализаторов  $TiCl_4/MgCl_2$  связан также с разработкой специальной технологии приготовления носителя  $MgCl_2$ . Контролируемый размер частиц и контролируемая пористость позволяют получить широкий ассортимент гомополимеров и сополимеров олефинов разного состава. Для получения высокодисперсного и даже аморфного ( $\delta-MgCl_2$ ) носителя применяют специальные методы осаждения и механического размола. Используют также новые методы приготовления катализаторов путем механохимической обработки в вибромельницах смесей безводного  $MgCl_2$ ,  $TiCl_4$  и модификатора – основания Льюиса. При таком размолу атомы Ti занимают дефекты в решетке  $MgCl_2$  и становятся более активными.

Без применения модификаторов катализаторы  $TiCl_3/MgCl_2 + Al(C_2H_5)_3$  высокоактивны, но недостаточно стереоселективны. Для повышения их стереоселективности используют модификаторы (доноры электронов) – основания Льюиса: эфиры бензойной и фталевой кислот, тетраметилпиперидин, замещенные алкоксипропаны, в последнее время – чаще алкоксисиланы. Возможное объяснение действия модификаторов – отравление нестереоспецифических центров или прямое стереовлияние на стадию роста цепи. Если на немодифицированном катализаторе получают ~50% изотактических полимеров, то на модифицированном степень изотактичности может достигать 98–99%.

Нанесение катализатора  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl$  на графит также приводит к росту активности и стереоспецифичности. Возможно, это вызвано близостью гексагональных слоистых модификаций графита и  $TiCl_3$ .

Полимеризацию пропилена и высших олефинов на  $TiCl_3/MgCl_2$  проводят при 60–70 °С в суспензии в углеводородном растворителе или при 60–90 °С в газовой фазе. Кинетические исследования показали, что для нанесенного катализатора  $TiCl_3/MgCl_2$  константа скорости развития цепи в 10–25 раз выше по сравнению с кристаллическим  $TiCl_3$ , а число активных атомов Ti в

20–100 раз выше. Производительность такого катализатора – до 2400 кг изотактического полипропилена на 1 г Ti. Высокая стереоспецифичность таких катализаторов в образовании полимера приводит к тому, что отпадает необходимость очистки от атактических полимеров, а также и очистки от катализатора после реакции, что существенно удешевляет процесс.

Для описания процесса образования изотактических полимеров используют модель, согласно которой на поверхности гетерогенных катализаторов существуют асимметрические центры противоположной хиральности (противоположной оптической симметрии) в равных количествах. При изотактическом росте цепи стереорегулирование осуществляется активным центром. После синдиотактической «ошибки» активный центр исправляет ее в следующем акте. Степень изотактичности уменьшается в ряду:  $\delta\text{-TiCl}_3 > \alpha\text{-TiCl}_3 > \text{CrCl}_3 > \text{VCl}_3 > \text{FeCl}_3$ . В той же последовательности уменьшаются расстояния M—M и Cl—Cl в кристаллической решетке катализатора. Таким образом объем лигандов существенно влияет на стереоселективность. Повышение стереоспецифичности систем на основе  $\text{TiCl}_3$  при замене  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  на  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  объясняется блокированием атактических центров с помощью  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ .

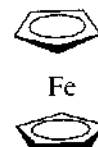
Кроме ряда преимуществ (высокая специфичность и производительность, низкая стоимость) гетерогенные катализаторы имеют и ряд недостатков: относительно низкое число активных центров, присутствие на поверхности центров с разной конфигурацией и, следовательно, неоднородность по активности и селективности, широкое распределение полимера по молекулярной массе. Поэтому были предприняты большие усилия для поиска гомогенных катализаторов.

В последние годы широко развивается полимеризация на катализаторах Циглера–Натты, закрепленных на твердых носителях: оксидах, солях, металлах, углеводе, полимерных материалах. Таким методом удается получить композитные материалы, содержащие до 90–95% наполнителя.

**Металлоценовые («одноцентровые») катализаторы.** Основой катализаторов Циглера–Натты является ион переходного металла (Ti, V). Разнообразие структур, образуемых этими ионами после взаимодействия с Al-органическим соединением, в том числе на поверхности твердых катализаторов, приводит к широкому распределению активных центров по активности и стереоспецифичности. Дальнейшие исследования Дж. Юена, В. Каминского и других показали возможность получения катализаторов с очень высокой степенью однородности активных центров; это – «одноцентровые» (single site) катализаторы.

Растворимые катализаторы на основе  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ , ацетилацетонатов ванадия были известны давно, однако настоящая революция произошла после работ Юена и Каминского (1980 г.), в которых были достиг-

нуты очень высокие выходы полиэтилена при использовании в качестве катализаторов смесей дихлородицирконоцена ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , где Cp – циклопентадиенил) и метилалюмоксана ( $\text{CH}_3\text{AlO}$ )<sub>3</sub> (сокращенно: MAO). Цирконоцен и в общем виде металлоцены образуют класс металлокомплексов, аналогичных хорошо известному ферроцену  $\text{FeCp}_2$ , в которых атом металла расположен между двумя циклопентадиенильными кольцами.



В случае ферроцена атом Fe находится между кольцами  $\text{C}_5\text{H}_5$  в параллельных плоскостях. В каталитически активных металлоценах кольца расположены под углом друг к другу. Ферроцен и другие металлоцены обладают ароматическими свойствами.

Метилалюмоксан, MAO, состоящий из цепочек  $\text{Al—O}(\text{CH}_3)\text{—OAl—}$  (его структура определена не точно), получается при реакции  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  с водой из гидратированной соли, обычно из  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . В результате реакции цирконоцена с MAO образуются катион  $(\text{Cp}_2\text{ZrMe})^+$  и анион  $(\text{MAOX})^-$ , где атом Zr – координационно ненасыщен. Последующая реакция с мономером протекает через тетраэдрический растущий центр со структурой  $(\text{Cp}_2\text{ZrMP})^+$ , где M – мономер, а P – полимер. В общем виде структуру исходного и каталитического центров можно представить в виде  $\text{L}'\text{L}''\text{M}_i\text{X}_2$  и  $(\text{L}'\text{L}''\text{M}_i\text{MP})^+$  соответственно, где L' и L'' – два одинаковых или разных (по замещенности боковых групп) циклопентадиенильных лиганда, M<sub>i</sub> – атом переходного металла, X – анион. Использование этого катализатора в полимеризации пропилена (а не этилена) не дало хороших результатов: получались низкомолекулярные атактические полимеры.

Последующие синтезы цирконоценовых катализаторов позволили получить системы для синтеза полипропиленов с различными свойствами. Использовали стерически затрудненные циклопентадиенильные лиганды. На рис. 7.23 простейший катализатор 1 с симметрией  $\text{C}_2$ , производит атактический полипропилен. Добавление мостика между циклопентадиенильными лигандами приводит к катализатору 3 с симметрией  $\text{C}_2$ , на котором получают изотактический полипропилен. При такой симметрии два активных места (две вакансии около атома металла) идентичны. Связывание двух циклопентадиенилов вместе дает катализатор 4 с симметрией  $\text{C}_3$ , на котором получают синдиотактический полипропилен. Согласно правилу Юена, центры с симметрией  $\text{C}_2$  образуют изотактический полимер, а центры с симметрией  $\text{C}_3$  – синдиотактический. На еще более сложном катали-

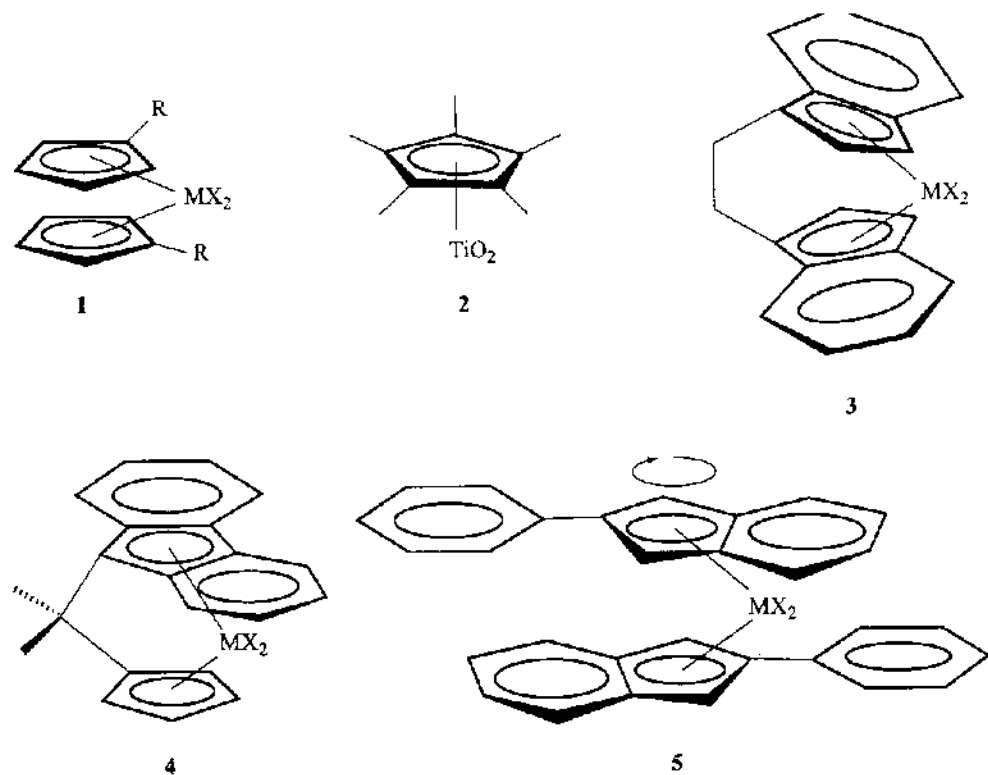


Рис. 7.23. Одноцентровые катализаторы полимеризации олефинов

Полученные полимеры: 1 – атактический полипропилен, 2 – синдиотактический полистирол, 3 – изотактический полипропилен, 4 – синдиотактический полипропилен, 5 – изотактической-*b*-атактический полипропилен

заторе – 5 – производят смешанный изотактический-*b*-атактический полипропилен. Каталитическая активность различных металлоценов изменяется в ряду:  $Zr > Hf > Ti$ , молекулярная масса полимера – в ряду:  $Hf > Ti > Zr$ . В состоянии комплексообразования с металлом лиганды имеют анионную форму. Соответственно атомы  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$  заряжены положительно, а полимеризация на них протекает по катионному механизму. Замена циклопентадиенильных лигандов на замещенные (инденильные) повышает молекулярную массу и стереорегулярность, особенно если в эти лиганды введены метильные или фенильные группы.

В отличие от катализаторов Циглера–Натты и нанесенных хромосидных катализаторов металлоценовые катализаторы имеют активные центры строго определенного и одинакового строения. По этой причине на таких одноцентровых катализаторах удается получить высокомолекулярные ( $M = 10^4-10^5$ ) продукты с очень узким распределением по молекулярной

массе. На них получено большое число полимеров этилена, пропилена, бутена, гексена, октена, стирола, циклоолефинов и сополимеры этилена с более тяжелыми олефинами. Добавки других мономеров к этилену до 15% повышают его прочность и улучшают другие свойства. Сополимеры этилена с пропиленом являются эластомерами с эластичными свойствами, подобными свойствам каучука.

Полимеризацию олефинов на металлоценовых катализаторах проводят в углеводородном растворе при 20–100 °С. Активность металлоценовых катализаторов в 10–100 раз выше активности катализаторов Циглера–Натты. 1 г металла в катализаторе приводит к образованию 40000–27000 г/ч изотактического полипропилена и 190000–650000 г/ч синдиотактического полипропилена. В присутствии  $V(C_6F_5)_3$  как сокатализатора удавалось получить  $10^7$  г/ч полимера на 1 г металла. Суммарно 1 г  $Zr$  может полимеризовать 100 т этилена. При этом, конечно, отпадает необходимость удаления катализатора из полимера. Молекулярная масса полипропилена  $10^4-10^6$ .

Полимеризация олефинов на цирконоценовых катализаторах может быть описана следующей схемой (здесь  $\text{Cp}$ ,  $\text{Ind}$  – циклопентадиенильные лиганды,  $\square$  – координационная вакансия,  $C=C$  – олефин):

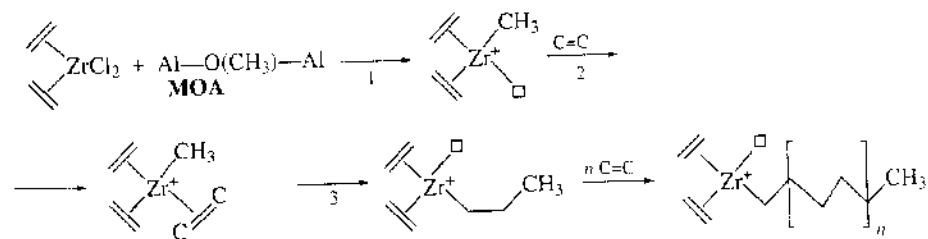


Схема включает четыре стадии:

1. Превращение цирконоцена с помощью сокатализатора MAO после комплексообразования в активное промежуточное вещество с координационной вакансией для реакции с мономером и стабилизации последнего.
2. Присоединение мономера (олефия) к комплексу.
3. Внедрение олефина в алкил-цирконийевую связь и образование новой координационной вакансии.
4. Повторение стадии 3 за очень короткое время (около 200 молекул  $C_2H_4$  в секунду) и рост полимерной цепи.

Новым шагом в развитии полимеризации олефинов явилось использование металлоценовых катализаторов на носителях. Такие катализаторы

имеют ряд технологических преимуществ. Металлоцены (Zr, Ti, Hf) иммобилизуют на поверхности носителей (SiO<sub>2</sub>, цеолит HY, мезопористые структуры MCM) с помощью специальных связей, в том числе с помощью MAO. Подобные системы интересны также для синтеза специальных наноструктур: малые неорганические частицы в массе полимера.

Металлоцены, нанесенные на цеолиты и SiO<sub>2</sub>, показывают каталитическую активность в расчете на один активный центр обычно ниже на 1–2 порядка, чем на гомогенных металлоценах, но в их присутствии образуются полимеры более высокой молекулярной массы. Большое влияние на выход и свойства полимера имеет пористая структура носителя. В тех случаях, когда металлоцен локализован внутри пор цеолита, получают более стереорегулярные полимеры, возрастает изотактичность полипропилена и его сополимеров. Наиболее близким к гомогенным металлоценовым катализаторам по активности, стереорегулярности и молекулярной массе оказался катализатор Cr<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, иммобилизованный с помощью MAO на стенках внутренних пор мезопористого носителя MCM-41.

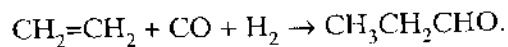
## 7.7. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КООРДИНИРОВАННОГО МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Монооксид углерода вступает в координационные соединения с атомами переходных элементов, образуя карбонилы металлов. В таких соединениях CO образует связь с переходным металлом умеренной силы и может быть активирован для участия в каталитических превращениях уже при достаточно низких температурах. Поэтому реакции с участием CO протекают чаще на гомогенных металлокомплексных катализаторах. Здесь приводятся лишь самые общие сведения о реакциях гидроформилирования и карбонилирования. Синтезы на основе CO и H<sub>2</sub> рассматриваются нами в разд. 11.3–11.4.

**Гидроформилирование олефинов (оксосинтез).** Гидроформилированием, или оксосинтезом, принято называть взаимодействие ненасыщенных соединений с CO и H<sub>2</sub> с образованием альдегидов:

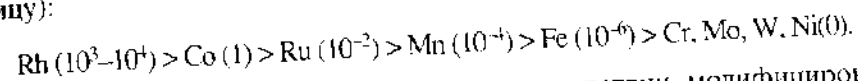


в присутствии катализаторов. Например, этилен превращается в пропионовый альдегид в присутствии кобальтовых катализаторов:

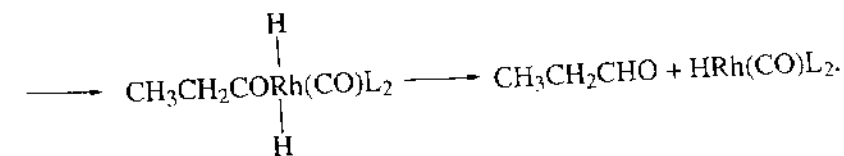
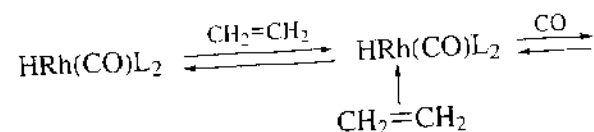
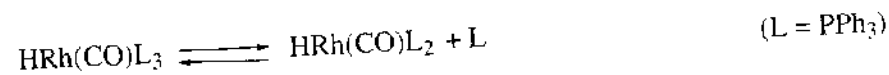


Реакция была открыта Рёленом в конце 1930-х годов.

Наиболее важное промышленное применение гидроформилирования – получение *n*-масляного альдегида – полупродукта в производстве *n*-бутанола, масляной кислоты и других химикалий – из пропилена, CO и H<sub>2</sub>. Мировое производство *n*-масляного альдегида достигает 4 млн т/год. Широкое применение находят также нормальные спирты C<sub>13</sub>–C<sub>15</sub>, образующиеся из альдегидов, которые, в свою очередь, получают методом обычно в углеводородных растворителях при 120–140 °С и 15–30 МПа в присутствии карбонильного катализатора HCo(CO)<sub>4</sub> или при ~100 °С и 2–4 МПа в присутствии более активного, но дорогого катализатора HRh(CO)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>. Сравнение каталитической активности карбониллов различных металлов показало следующий ряд активности (если принять активность карбонила Co за единицу):

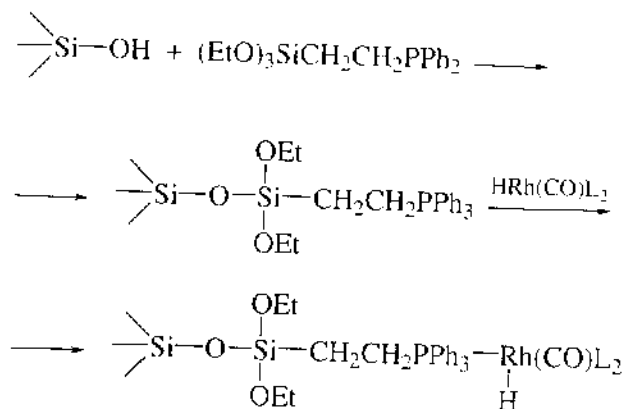


Механизм гидроформилирования в присутствии модифицированного родиевого катализатора может быть представлен следующей схемой, учитывающей образование координационно ненасыщенного родиевого комплекса путем диссоциации лиганда, затем образование π-комплекса олефина, последующее внедрение молекулы CO и взаимодействие с H<sub>2</sub>:



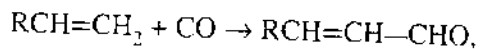
Гидроформилирование олефинов можно также проводить на гетерогенных катализаторах. При этом в стационарном слое катализатора активность и селективность катализатора остаются на уровне, характерном для

гомогенных систем. В качестве носителей использовали  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , а также сшитые полистирольные смолы, содержащие фосфиновые группы. Например, родиевый карбонильный комплекс иммобилизуется на  $SiO_2$  по реакции

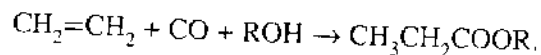
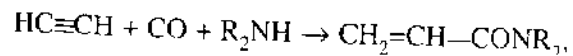
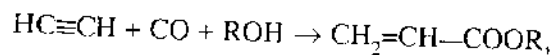


Как показано в работе В.А. Лихолобова и других, закрепленные на фосфорилированном силикагеле Pd-Co-гетероядерные карбонильные комплексы проявляют при гидроформилировании пропилена каталитическую активность, значительно превышающую активность моноядерных комплексов при низких (40–60 °С) температурах.

**Карбонилирование ненасыщенных соединений.** Карбонилирование олефинов и ацетиленовых углеводородов заключается во введении в органическую молекулу альдегидной

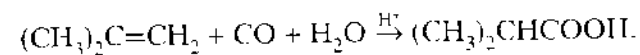


карбонильной, карбоксильной и других группировок. Процесс, как правило, осуществляют в жидкой фазе в среде спирта, карбоновых кислот, эфира, пиридина при 5–30 МПа и 80–300 °С. Монооксид углерода реагирует также с ненасыщенными углеводородами в присутствии протонных (нуклеофильных) сореагентов (карбонилирование по Реппе).



Катализаторами реакции карбонилирования, как и гидроформилирования, являются комплексы переходных металлов, в особенности карбонилы  $HM(CO)L_n$ , где  $M = Rh, Co, Ni, Fe, Ir, Os$  и другие,  $L$  – фосфины, фосфиты, арсины и др. Механизм реакций карбонилирования аналогичен механизму гидроформилирования и включает образование комплекса катализатора с олефином и CO, а также последующее внедрение CO.

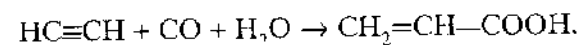
Катализаторами могут быть также сильные кислоты типа  $H_2SO_4$  (карбонилирование по Коху)



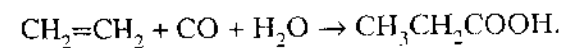
Применяют также гидроксикарбонилирование – взаимодействие ненасыщенных соединений с CO и водой, приводящее к образованию карбоновых кислот



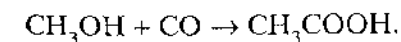
Наилучшим катализатором гидроксикарбонилирования считают  $Co_2(CO)_8$ . При гидроксикарбонилировании ацетилена при 150 °С и 3 МПа в присутствии  $Ni(CO)_4$  получают акриловую кислоту.



Промышленное значение процессов карбонилирования ненасыщенных соединений меньше, чем значение гидроформилирования. Производство акриловой кислоты методом гидроксикарбонилирования в настоящее время вытеснено прямым окислением пропилена (см. разд. 8.6). Освоено производство пропионовой кислоты путем гидроксикарбонилирования этилена в присутствии пропионата никеля.

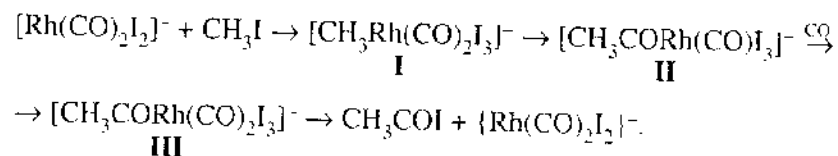


**Карбонилирование метанола с получением уксусной кислоты.** Наиболее важным промышленным процессом карбонилирования является карбонилирование метанола с образованием уксусной кислоты.

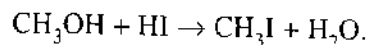
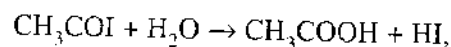


Процесс был освоен фирмой «Монсанто» в 1970 г. и в настоящее время является главным процессом получения уксусной кислоты, дающим ~3 млн т  $CH_3COOH$  ежегодно. Его проводят при 180 °С и 3–4 МПа в вод-

ном растворе уксусной кислоты. Предшественником является любое растворимое соединение родия, но обычно используют  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , промоторами – соединения иода, обычно  $\text{CH}_3\text{I}$  или  $\text{HI}$ . Механизм реакции представлен схемой



Каталитически активным является комплекс  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  и каталитический цикл начинается с окислительного присоединения метилиодида к этому комплексу. Образующийся метильный комплекс трехвалентного родия (I) нестабилен и быстро изомеризуется в ацетилродиевый комплекс (II). Последний, реагируя с CO, образует лабильный шестикоординированный комплекс (III), который в отсутствие метанола или воды подвергается восстановительному элиминированию, образуя  $\text{CH}_3\text{COI}$  и регенерируя катализатор. Каталитический цикл завершается реакциями, в результате которых образуется уксусная кислота и регенерируется метилиодид:



В качестве гетерогенных катализаторов для карбоилирования метанола использовали цеолиты  $\text{RhNaY}$  и  $\text{IrNaY}$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{I}$ , которые можно рассматривать как квазигомогенные системы.

## Глава 8. КАТАЛИЗ НА ОКСИДАХ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

### 8.1. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

**Общие закономерности подбора катализаторов окисления.** Каталитическое окисление относится к процессам, протекающим по окислительно-восстановительному (электронному) механизму (см. разд. 1.4). Гомогенными катализаторами реакций окисления являются соли переходных металлов, сольватированные ионы переходных металлов в растворах. Их характерная особенность – способность изменять заряд при взаимодействии с кислородом или с окисляемыми молекулами. Активными гетерогенными катализаторами окисления являются твердые соединения переходных металлов: оксиды, сульфиды и сами переходные металлы и сплавы. В гл. 7 отмечены следующие свойства соединений переходных элементов как катализаторов: 1) они способны к координационному взаимодействию с реагентами, 2) они могут изменять окислительное состояние (заряд катиона или аниона) в процессе катализа. Именно эти свойства и обуславливают каталитическую активность соединений переходных металлов в реакциях окисления.

К наиболее общим закономерностям подбора гетерогенных катализаторов окисления относят:

- 1) преобладание среди гетерогенных окислительных катализаторов полупроводников и металлов, т.е. электропроводящих твердых тел;
- 2) связь каталитической активности с окраской в видимой части спектра (см. об этом в гл. 7);
- 3) связь каталитической активности с числом электронов на  $d$ -уровне катиона; в разд. 7.3 описана двухпиковая картина изменения каталитической активности оксидов переходных металлов для ряда реакций с участием кислорода и водорода.

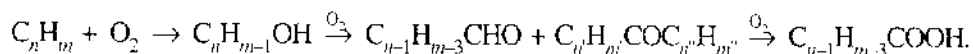
Каталитическое окисление может протекать и на соединениях непереодных металлов, например на  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdS}$ . Но и в этих случаях компоненты, образующие катализатор, могут подвергаться окислению и восстановлению:



В этом примере ионы Zn и Cd обладают заполненной *d*-оболочкой. При их восстановлении (соответственно при окислении взаимодействующих с ними реагентов) появляются электроны на 4*s*-уровнях Zn или 5*s*-уровнях Cd. Формально непереходным металлом является и металлическое серебро, обладающее исключительной каталитической активностью в некоторых реакциях селективного окисления (см. об этом в разд. 8.6).

**Процессы каталитического окисления двух классов.** Процессы каталитического окисления органических соединений делятся на два больших класса: полного (глубокого) окисления и неполного (мягкого, парциального) окисления. В дальнейшем мы будем применять термины «глубокое окисление» и «парциальное окисление». В первом из них, глубоком окислении, органические молекулы при взаимодействии с кислородом или воздухом окисляются до конечных, термодинамически устойчивых молекул CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. В органических соединениях при этом разрываются все связи C—H и C—C. К этому же классу относится окисление простых молекул SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S до SO<sub>3</sub>, CO до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> до H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> и NO до NO<sub>2</sub>.

В реакциях парциального окисления происходит превращение органических молекул до промежуточных состояний окисления. Например, при парциальном окислении углеводороды превращаются в спирты, альдегиды, кетоны и кислоты



Полного разрыва связей в окисляемой молекуле при этом не происходит. К парциальному окислению относится и окисление NH<sub>3</sub> до N<sub>2</sub>. Закономерности подбора катализаторов и механизмы глубокого и парциального окисления различны. Подробно они описаны ниже.

**Технологические особенности.** Важной характеристикой всех процессов каталитического окисления является их высокая экзотермичность. Поэтому особенно существенны способы подвода и отвода тепла. Перегрев слоя катализатора может привести к его дезактивации или к выходу реакции из-под контроля. Для облегчения отвода тепла каталитическое окисление часто проводят в многотрубчатых реакторах или реакторах с кипящим слоем катализатора.

Другой важной технологической особенностью каталитического окисления является взрывоопасность некоторых реакционных смесей. Для избежания взрывоопасности следует применять смеси с безопасным соотношением кислорода и окисляемого реагента. Используют также послойное введение кислорода в разные точки реактора по ходу потока реагентов.

В реакциях парциального окисления очень важно создать оптимальную пористую структуру катализатора, чтобы не происходило нежелательное доокисление целевого продукта до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (см. об этом в разд. 8.4).

## 8.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКСИДАХ

**Поверхностные уровни.** В гл. 7 мы обсудили особую роль *d*-орбиталей в катализе. В разд. 4.5 показано также, что полупроводниковые свойства, иначе говоря наличие свободных электронов, важны для возникновения каталитических свойств. При рассмотрении механизма катализа окислительно-восстановительных реакций следует учитывать оба эти обстоятельства. Наиболее существен энергетический спектр оксидов переходных металлов, в особенности их поверхностных уровней.

Понятие поверхностного уровня было впервые введено в 1932 г. И.Е. Таммом (впоследствии лауреатом Нобелевской премии). Он показал существенное различие в энергетическом спектре электронов в бесконечном и конечном (ограниченном поверхностью) кристаллах. Образование поверхности приводит к нарушению хода периодического потенциала кристалла и появлению в его запрещенной зоне новых разрешенных энергетических состояний электронов, названных таммовскими уровнями (состояниями Тамма).

Семь лет спустя У. Шокли (позднее также нобелевский лауреат) рассмотрел другую возможность возникновения поверхностных состояний. При обрыве прочных локализованных связей на поверхности за счет уменьшения межатомных расстояний и пересечения границ разрешенных зон от них отщепляются два локальных уровня в запрещенной зоне — состояния Шокли. В отличие от состояний Тамма, свойственных любому (ионному и ковалентному) кристаллу, состояния Шокли характерны для конечных ковалентных кристаллов, в которых имеет место взаимодействие между состояниями, соответствующими соседним зонам. Такое взаимодействие проявляется в виде неспаренных электронов, находящихся на поверхностных атомах с неполной координационной сферой и отличающихся высокой реакционной способностью.

В случае идеального трехмерного кристалла поверхностные концентрации состояний Тамма и Шокли близки к концентрации атомов на поверхности, т.е. к 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>. При такой плотности в случае идеальной решетки благодаря периодичности кристаллического потенциала на поверхности соответствующие уровни превращаются в зону, которая может перекрываться с объемной зоной.



В действительности картина энергетического спектра даже атомарно-чистой поверхности кристалла неизмеримо сложнее. Благодаря изменению гибридизации поверхностных атомов и взаимному замыканию связей происходит перестройка поверхностной структуры. На поверхности возникают домены, обладающие сверхструктурой с другой симметрией и другими размерами элементарных кристаллических ячеек. Из-за неупорядоченности части атомов на поверхности, наличия доменов, ступенек, дислокаций, вакансий, примесей и других дефектов в запрещенной зоне кристалла появляется дополнительная система поверхностных электронных уровней и изменяется спектр уровней Тамма и Шокли. При контакте поверхности со средой возникают электронные состояния, созданные адсорбированными атомами и молекулами, рассмотренные в разд. 4.5.

Энергетические уровни атомов переходных металлов в оксидах рассматривались нами в гл. 7 с позиции теории кристаллического поля. В соединениях переходных металлов  $d$ -уровни являются верхними заполненными уровнями. Выше них лежит  $s$ -зона металла  $M^{2+}$  (зона проводимости). Энергия  $d$ -уровней, отсчитанная обычно от уровня вакуума или середины запрещенной зоны (а иногда от уровня Ферми  $E_F$ ), определяет участие  $d$ -электронов в адсорбции и катализе.

Поверхностные  $d$ -уровни в общем случае имеют энергию, отличную от энергии уровней и зон в объеме твердого тела. В полях низкой симметрии на поверхности вырождение  $d$ -уровней снимается и энергия последних становится ниже энергии вырожденных  $d$ -электронов ( $t_{2g}$ - и  $e_g$ -уровней в октаэдре) в объеме оксида.

Качественную оценку энергии поверхностных уровней в простых оксидах можно сделать на основании различия симметрии иона на поверхности и в объеме ионного кристалла. Одноэлектронный донорный поверхностный уровень находится на расстоянии  $E_s$  ниже зоны проводимости (соответственно акцепторный уровень выше валентной зоны).

$$E_s = (1 - \beta) E_g / 2, \quad (8.1)$$

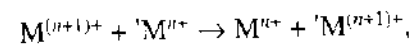
где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $\beta = (\Gamma - \mu)(1 - \mu)$ ;  $\Gamma = M_s/M_v$  – соотношение поверхностной и объемной постоянных Маделунга, определяемых геометрией расположения ионов в ионном кристалле;  $\mu = (I - A)/2zM_v e$ ;  $I$  – потенциал ионизации металла;  $A$  – сродство к электрону неметалла;  $z$  – валентность;  $e$  – заряд электрона. В практических расчетах можно пренебречь величиной  $\mu$  и принять  $\beta = M_s/M_v$ . Таким образом, глубина залегания поверхностного уровня  $E_s$  пропорциональна запрещенной зоне  $E_g$  (обычно составляет малую долю  $E_g$ ). Пропорциональность между  $E_s$  и  $E_g$  подтверждается в многочисленных экспериментах. Для оксидов переход-

ных металлов в формулу (8.1) необходимо дополнительно ввести поправку на изменение кристаллического поля в полях низкой симметрии.

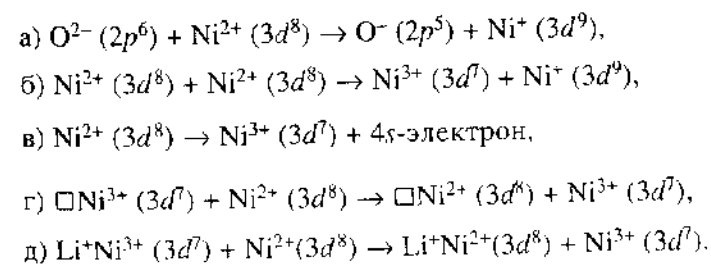
Энергия локальных, в частности поверхностных, уровней экспериментально определяется тремя методами: методом электропроводности (см. разд. 4.5), оптической спектроскопии диффузного отражения (см. разд. 7.2) и фотоэлектронной спектроскопии (см. разд. 9.2).

**Энергетические уровни атомов переходных металлов в оксидах.** Исследования электропроводности и спектров диффузного отражения показали, что в оксидах переходных металлов не всегда образуется  $d$ -зона, так как катионы разделены анионами и их волновые функции не перекрываются. В таких оксидах, как  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$  и другие,  $3d$ -электроны локализованы на катионах и при стехиометрическом составе (комнатная температура) эти оксиды являются диэлектриками. При этом  $d$ -электроны описываются не зонной моделью, а моделью локализованных электронов. Тем не менее их электропроводность растет с ростом температуры по экспоненциальному закону, что характерно для полупроводников [см. формулы (4.55)–(4.57)]. В оксидах переходных металлов в начале периода ( $Ti_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $NbO_2$ )  $d$ -уровни перекрываются и образуют  $d$ -зону. Соответственно появляется металлическая проводимость (независимость электропроводности  $\sigma$  от температуры).

Возможность существования иона переходного металла в нескольких окислительных состояниях позволяет объяснить высокую электропроводность некоторых оксидов переходных металлов электронными переходами между атомами  $M$  и  $M'$  типа



отличными от переноса заряда зона–зона (например, из  $2p$ -зоны  $O^{2-}$  на  $3d$ -уровни металла). Однако такой перенос, согласно принципу контролируемой валентности (см. разд. 8.3), возможен лишь при введении примесей. Например, вводя в  $NiO$  ионы  $Li^+$  вместо  $Ni^{2+}$ , можно получить в нем, вследствие необходимости сохранения электронейтральности, некоторое количество ионов  $Ni^{3+}$ . Согласно Ф. Морину, носители тока в таком  $NiO$  являются за счет следующих реакций:



В чистом оксиде – электропроводность будет осуществляться за счет процессов «а»–«в»); реакция «а» – образование дырки в  $2p$ -зоне кислорода и локализованного электрона на  $3d$ -уровнях; реакция «б» – образование пары электрон–дырка на  $3d$ -уровнях; реакция «в» – возбуждение электрона в  $4s$ -зону и образование дырки на  $3d$ -уровнях. В NiO, содержащем катионную вакансию □, электрон захватывается вакансией с образованием локализованной дырки на  $3d$ -уровнях,  $Ni^{3+}$  (реакция «г»). В NiO с примесью  $Li^+$  электрон захватывается в узле акцептора  $Li^+$  с образованием дырки на  $3d$ -уровнях (реакция «д»). В чистом оксиде NiO (так же как и в оксидах MnO, CoO, NiO и т.д.) проводимость осуществляется в основном  $2p$ -дырками за счет их более высокой подвижности. В NiO(Li) уровень Ферми лежит посередине между  $3d$ -уровнями  $Ni^{2+}$  и акцепторными уровнями  $Li^+Ni^{3+}$  на расстоянии  $\sim 0.2$  эВ от этих уровней, что значительно меньше их расстояния от зон  $2p$  и  $4s$ . На рис. 8.1 приведена энергетическая схема NiO, соответствующая уравнениям «а»–«д» и составленная по данным измерений электропроводности и оптических спектров.

Позднее было показано, что энергия активации электропроводности  $E_g$  в оксидах типа NiO не связана с величиной запрещенной зоны между донорным уровнем и зоной проводимости (или между валентной зоной и акцепторным уровнем). Она характеризует энергию разрушения поляризации вокруг локализованного электрона или дырки. Перемещение носителя тока представляет активированный перескок локализованного электрона от катиона с меньшей валентностью к катиону с более высокой валентностью, например в NiO с примесью Li – от  $Ni^{2+}$  к  $Ni^{3+}$ . В этом случае температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  определяется не энергией активации межуровневого перескока, а температурной зависимостью подвижности  $\mu$  (см. формулы в разд. 4.5). Электрон, несущий с собой поляризационную «шубу», называют поляроном. Подвижность полярона ниже (иногда в сотни раз) подвижности электрона. Зона поляронных состояний

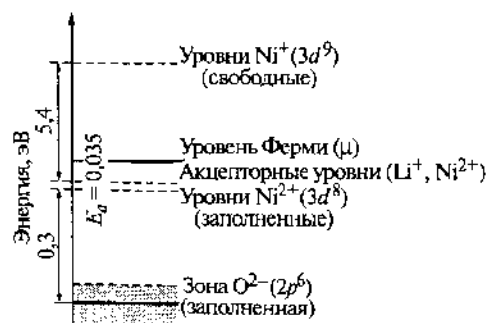


Рис. 8.1. Схема энергетических уровней NiO

находится под дном зоны проводимости и во много раз уже нее. Энергия активации перескоков в NiO(Li) сильно зависит от температуры, изменяясь от 0.004 эВ при  $-263$  °C до 0.2–0.4 эВ при высоких температурах, что соответствует поляронному механизму.

В сложных оксидах переходных металлов, особенно в многокомпонентных, число локальных уровней, объемных и поверхностных, очень велико и электропроводность часто мало зависит от содержания примесей. В достаточно сильно легированных оксидах переходных металлов – к таким системам относится большинство катализаторов – энергетические уровни будут размываться благодаря их большой концентрации и небольшим различиям в энергии соседних уровней. Вследствие этого для определения энергии примесных уровней следует применять не измерения электропроводности, а оптические спектры (главным образом в УФ-области) и фотоэлектронные спектры.

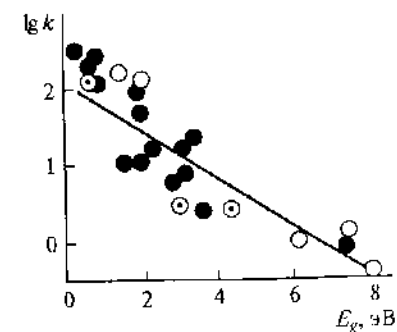
**Ширина запрещенной зоны и катализ.** В работах О.В. Крылова с сотрудниками было показано, что для большого числа окислительно-восстановительных реакций (окисление CO, дегидрирование спиртов и др.) на оксидах-полупроводниках четко соблюдается корреляция каталитической активности с шириной запрещенной зоны ( $E_g$ ); чем больше  $E_g$ , тем ниже каталитическая активность (рис. 8.2). В рамках идеализированной теории процессов на поверхности невырожденных полупроводников с нарушенным равновесием скорость каталитической реакции определяется в первую очередь концентрациями неравновесных электронов ( $n_s$ ) и дырок ( $p_s$ ) на поверхности

$$n_s = c_1 \exp(-E_g/2kT) \exp[(E_{F,s} - E_{F,b})/kT], \quad (8.2)$$

$$p_s = c_2 \exp(-E_g/2kT) \exp[(E_{F,s} - E_{F,p})/kT], \quad (8.3)$$

Рис. 8.2. Зависимость логарифма скорости окисления CO при 200 °C от ширины запрещенной зоны оксида-полупроводника

Данные: ● – более достоверные, ○ – менее достоверные, ⊙ – среднестатистические



где  $c_1$  и  $c_2$  – константы, зависящие от температуры и от эффективной массы носителей заряда, которые, в свою очередь, зависят от  $E_g$  и от структуры зон кристалла;  $E_{F,s}$  – изгиб зон;  $E_{F,n}$  и  $E_{F,p}$  – квазиуровни Ферми для электронов и дырок соответственно. Для достаточно широкозонных полупроводников ( $E_g > 1$  эВ) изгиб зон  $E_{F,s}$  (см. разд. 4.5) обычно достаточно мал из-за явления самокомпенсации акцепторных и донорных состояний. Из формул (8.2) и (8.3) видно, что  $n_s$  и  $p_s$ , а следовательно, и каталитическая активность будут убывать с ростом  $E_g$  и расстояний между квазиуровнями Ферми для электронов и дырок ( $E_{F,n} - E_{F,p}$ ). Энергия активации каталитической реакции  $E_a$  возрастает с увеличением  $E_g$ .

В оксидах непереходных металлов типа MgO, ZnO ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ), определяемая по краю сплошного поглощения в оптическом спектре, соответствует переносу заряда из заполненной  $2p$ -зоны  $O^{2-}$  в пустую зону проводимости, например в  $4s$ -зону металла,  $M^{2+}O^{2-} \rightarrow M^+O$ . Однако в оксидах переходных металлов не всегда ясно, к каким электронным переходам относятся значения ширины запрещенной зоны, экспериментально определяемые по краю полосы поглощения.

В оксидах переходных металлов возможны электронные переходы двух видов с участием  $d$ -уровней: из  $2p$ -зоны кислорода на  $t_{2g}$ -уровни или на  $e_g$ -уровни переходного металла. В первой половине переходного периода (конфигурации  $d^0 - d^5$ ) возможны переходы обоих типов, которые часто наблюдаются в оптических спектрах. Во второй половине периода  $t_{2g}$ -уровни заполняются, а при конфигурации  $d^8$  полностью заполнены. В случае NiO (см. рис. 8.1) перенос заряда из  $2p$ -зоны  $O^{2-}$  на уровни  $d^8$  возможен только в том случае, если в NiO введена акцепторная примесь ( $Li_2O$ ). Однако возможен переход на более высокий уровень Ni ( $3d^9$ ) или в  $4s$ -зону кислорода.

На рис. 8.3 видно, что ширина запрещенной зоны уменьшается от концов 4-го периода к его середине, причем значение  $E_g$  для  $Fe_2O_3$  несколько выше, чем для соседних оксидов MnO и CoO. Таким образом, и здесь можно найти намек на существование двухпиковой зависимости, подробно рассмотренной нами в разд. 7.1: минимумы  $E_g$  наблюдаются для катионов оксидов с конфигурациями  $d^3$  и  $d^7$ , а максимумы – для  $d^0$ ,  $d^5$  и  $d^{10}$ .

Отметим, что совершенно аналогичные двухпиковые зависимости наблюдались и для энергии переноса заряда  $L \rightarrow M$  (перенос электрона от лиганда к металлу) в гомогенных комплексах  $ML_n$ . К. Йоргенсен показал, что частоту переноса заряда ( $cm^{-1}$ ) между металлом M и лигандом Li в комплексах  $ML_n$  можно аппроксимировать формулой

$$h\nu = \{x_{\text{опт}}[L] - x_{\text{опт}}[M]\} \cdot 30000, \quad (8.4)$$

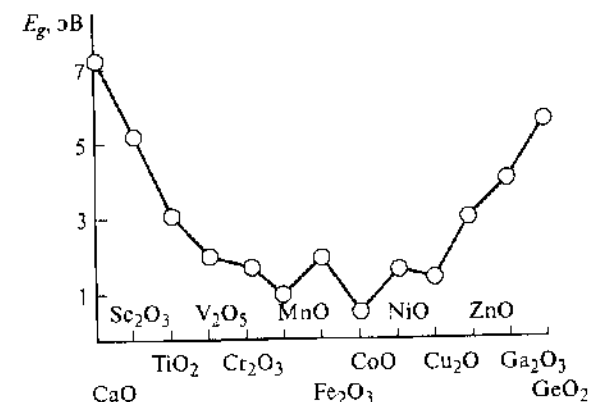


Рис. 8.3. Изменение ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) в ряду оксидов металлов 4-го периода

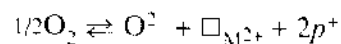
где  $x_{\text{опт}}$  – значения оптической электроотрицательности, близкие к значениям электроотрицательности по Полингу. Формула Йоргенсена позволила предсказать энергию переноса заряда не только в гомогенных комплексах, но и в ряде бинарных твердых тел. Найденная по формуле (8.4) энергия переноса заряда в оксидах оказалась довольно близкой к оптической ширине запрещенной зоны  $E_g$ .

Для точного расчета уровней методом молекулярных орбиталей нужно знать детальную структуру и энергетiku верхних заполненных орбиталей (например, орбиталей  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$ ,  $e_g$  на рис. 7.7) и  $d$ -орбиталей, расщепленных в кристаллическом поле лигандов для системы с  $(n+1)$   $d$ -электронами (если исходная система  $d_n$ ). В случае оксидов переходных металлов точная теория применима только к оксидам с высокой степенью ионности связи (типа NiO). В случае комплексов с более ковалентной связью типа  $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  и высших оксидов тех же металлов при интерпретации интенсивного поглощения в УФ-области вместо переноса заряда от лиганда к металлу необходимо рассматривать электронное возбуждение с перегруппировкой электронной плотности и лиганда, и металла.

### 8.3. ДЕФЕКТЫ В ОКСИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

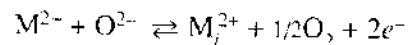
**Точечные дефекты.** В оксидах  $3d$ -металлов размер аниона  $O^{2-}$  больше размера иона металла  $Mn^+$ . В оксидах –  $p$ -полупроводниках – избыточные атомы кислорода дополняют решетку с образованием дефектов типа дефекта Шоттки – катионной вакансии  $\square_{M_2}$  (для оксида MO) и избыточных

дырок  $p$ .



Дырки могут быть захвачены ионами металла  $M^{n+}$  вблизи вакансий, при этом образуются ионы высшего состояния окисления  $M^{(n+1)+}$ . Например, в NiO избыток кислорода может быть скомпенсирован образованием соответствующего числа ионов высшей валентности, в данном случае  $Ni^{3+}$ .

В оксидах –  $n$ -полупроводниках – при недостатке кислорода чаще всего образуются дефекты типа дефекта Френкеля – катионы, внедренные в междоузлия,  $M_i^{2+}$  и электроны  $e^-$ .



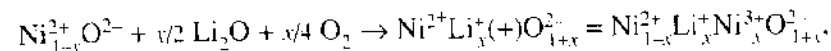
Электроны могут быть захвачены ионом металла  $M^{n+}$  вблизи дефекта (в том числе ионом  $M_i^{2+}$ ). При этом образуются ионы нижнего окислительного состояния  $M^{(n-1)+}$ . Например,  $MnO_2$  –  $n$ -полупроводник с дефицитом кислорода, обогащенный ионами высшей валентности  $Mn^{3+}$ . Не менее вероятен захват электронов на анионные вакансии с образованием  $F$ -центров.

Диффузия ионов кислорода  $O^{2-}$  и вакансий  $\square_{M^{2+}}$  при температурах катализа в оксидах обычно затруднена. Поэтому образование дефектов в соответствии с приведенными стехиометрическими уравнениями часто ограничивается поверхностью. У оксидов – полупроводников  $p$ -типа – проводимость и вероятность образования ионов в высшем валентном состоянии растут с ростом давления кислорода  $p_{O_2}$ . Для полупроводников  $n$ -типа проводимость и вероятность образования ионов в высшем окислительном состоянии падают с ростом  $p_{O_2}$ . Оксиды низших степеней окисления склонны к частичному окислению, следствием чего являются стехиометрический избыток кислорода и проводимость  $p$ -типа. Например,  $CrO_2$  и  $CrO_3$  –  $n$ -полупроводники.  $CrO$  –  $p$ -полупроводник. Что касается  $Cr_2O_3$ , то он может быть как  $n$ -, так и  $p$ -полупроводником в зависимости от давления кислорода над ним; чаще всего это  $p$ -полупроводник с избытком кислорода ( $[O]/[Cr] < 1.52$ ).

Большую роль в адсорбции и катализе играют примеси к основному веществу: они образуют дефекты, которые могут являться и активными центрами.

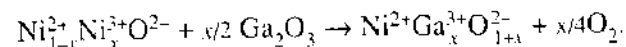
Для определения характера влияния примесей различных ионов можно пользоваться принципом контролируемой валентности, введенным Я. Де Буром и Э. Вервеем. Согласно этому принципу, оксид высшей валентности должен быть компенсирован оксидом высшей валентности. Если в стехиометрический оксид – полупроводник  $p$ -типа (например, NiO) – ввести некоторое число ионов высшей степени валентности ( $Li^+$ ), то эквива-

лентно увеличится число ионов основного компонента высшей степени валентности ( $Ni^{3+}$ ). Одновременно поглотится кислород.



где  $x$  мал по сравнению с единицей, (+) – символ дырки. Ион  $Li^+$  имеет радиус 0.068 нм, близкий к ионному радиусу  $Ni^{2+}$ , что способствует образованию твердых растворов замещения  $Li_2O$  в NiO.

Наоборот, если в решетку дырочного полупроводника ввести трехвалентный металл ( $In^{3+}$  или  $Ga^{3+}$  в NiO), число ионов высшей валентности ( $Ni^{3+}$ ) уменьшится эквивалентно введенному количеству ионов  $M^{3+}$  и произойдет выделение кислорода.



Аналогичные уравнения могут быть написаны для оксидных полупроводников  $n$ -типа (с избытком металла).

**Протяженные дефекты.** Точечные дефекты существуют изолированно, не взаимодействуя между собой, лишь при очень низких концентрациях. Точечным дефектам термодинамически выгоднее объединиться. Развитие электронной микроскопии высокого разрешения и прецизионного рентгенофазового анализа позволило в последнее время обнаружить их образование на поверхности оксидов при умеренных температурах. В.А. Садыков показал роль протяженных дефектов в формировании активных центров катализа на оксидах переходных металлов.

К протяженным дефектам относят, в частности, ребра микрокристалликов и ступеньки на его поверхности. Атом на них имеет пониженное координационное число и соответственно повышенную адсорбционную и каталитическую активность. К таким дефектам относят также краевые и винтовые дислокации. Краевая дислокация представляет собой край атомной плоскости скольжения, которая обрывается внутри кристалла, не доходя до его поверхности. Дислокации могут перемещаться путем обмена местами атомов неполной плоскости (плоскости с вакансиями) с атомами соседней заполненной плоскости, а также в результате перемещения края неполной плоскости вверх или вниз – путем присоединения или отрыва вакансий от края плоскости. Препятствием для движения дислокаций являются точечные дефекты. При смещении плоскостей скольжения может также образоваться винтовая дислокация. Такая дислокация, выходя на поверхность, образует ступеньку, обладающую повышенной каталитической и адсорбционной активностью.

Таблица 8.1. Основные типы дефектов, обнаруженные в дисперсных оксидах переходных металлов, по В.А. Садыкову

Оксидная система	Типы дефектов
CuO	Двойники (001) и (100), краевые дислокации, микронапряжения, дислокации несоответствия на границе CuO/Cu <sub>2</sub> O, межблочные границы
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Структуры срастания CrO <sub>3</sub> и $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , двойники и дефекты упаковки по плоскости (1120), поверхностные ступеньки
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Катионные вакансии и межузельные катионы, двойники и дефекты упаковки в плоскости (1120), винтовые дислокации, межблочные границы, поверхностные ступеньки, поверхностные шпинельные микрофазы
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Катионные вакансии и межузельные катионы, двойники и дефекты упаковки в плоскости (111), межблочные границы, микронапряжения, сетка напряжений на межфазной границе Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoO
MnO <sub>2</sub>	Дислокации и дефекты упаковки в плоскости (100), структуры срастания рамселлита и пиролюзита ( $\epsilon$ - и $\beta$ -фаз)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Катионные вакансии и сверхструктуры, двойники и дефекты упаковки в плоскостях (110) и (111)
CoO	Кластеры точечных дефектов, двойники по (111), поверхностные ступеньки, дислокации, микровключения шпинелей, плоскостные дефекты, стабилизированные примесями
NiO	Микроискажения, поверхностные ступеньки

В табл. 8.1 приведены основные типы дефектов, обнаруженные в дисперсных оксидах переходных металлов, по Садыкову.

У оксидов, прокаленных при низкой температуре, в решетке сохраняются остаточные анионы или избыток кислорода, что вследствие требования электронейтральности приводит к появлению дефектов, в первую очередь катионных вакансий, в количестве несколько процентов от числа узлов. В объеме и приповерхностном слое оксидных частиц наблюдаются такие протяженные дефекты, как дефекты упаковки, двойники и дислокации, образующиеся из точечных предшественников и локализованные в низкоиндексных плоскостях. По данным электронной микроскопии, плотность протяженных дефектов изменяется в пределах от  $10^{-1}$  до  $10^{-5}$  на элементарную ячейку. Плотность дефектов максимальна для оксидов, полученных разложением гидроксидов и нитратов, и минимальна при разложении карбонатов и оксалатов. В последнем случае температура разложения обычно выше. Происходит полная перестройка структуры, и дефекты при отсутствии топотактического соответствия отжигаются.

Ряд протяженных дефектов может возникнуть вследствие кислородной нестехиометрии. Для образцов  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных разложением нитрата хрома(III), обнаружены протяженные дефекты вследствие избытка кислорода. До 30% катионов хрома переходит в состояние Cr(IV). Частицы окси-

да хрома с избытком кислорода образовались в результате стыковки развернутых (друг относительно друга) слоев толщиной до 20 нм, параллельных грани (1120)  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к образованию большого числа ступенек. Каждый слой, в свою очередь, напоминает шахматную доску из фрагментов со структурой  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд) и CrO<sub>2</sub> (рутил). Образец не проявляет ферромагнетизма, характерного для массивного CrO<sub>2</sub>, что свидетельствует о наличии большого числа дефектов на границе стыковки микрофрагментов, приводящих к нарушению корреляции магнитных моментов катионов Cr<sup>4+</sup>.

В оксидах, прокаленных при средних температурах до 900 °С, происходят отжиг плоских дефектов и их реконструкция путем сдвига решетки. На поверхности точечные дефекты и координационно ненасыщенные ионы собираются в протяженные дефекты. Для дисперсных оксидов параллельно происходят процессы рекристаллизации и спекания. Удаление остаточных примесных анионов в ряде случаев сопровождается формированием плоскостей внутри частиц (например, вдоль ромбоэдрической плоскости гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При этом образуются протяженные дефекты нового типа: малоугловые границы зерен, ромбоэдрические двойники в гематите и т.д. По данным микронзондового анализа, в окрестности протяженных дефектов часто концентрируются примеси, что повышает устойчивость этих дефектов.

Анализ структуры протяженных дефектов в низко- и среднетемпературных образцах показал, что в их окрестности некоторые катионы смещены в межузельные позиции, незанятые в идеальных структурах. Этот вывод совпадает с данными рентгеноструктурного анализа, показавшего, например, для оксида кобальта образование плоских дефектов с высокой плотностью, залегающих в плоскостях (111). Вплоть до 5% катионов кобальта смещено из тетраэдрических в вакантные октаэдрические позиции. Аналогичным образом для дефектных образцов гематита ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) рентгеноструктурные данные указывают на присутствие до 1–2% катионов Fe<sup>3+</sup> в межузельных позициях. В ИК-спектрах дефектных оксидов обнаруживаются дополнительные полосы, отсутствующие у высокотемпературных образцов. Так, для образцов гематита наблюдается полоса при 570–580 см<sup>-1</sup>, типичная для тетракоординированных катионов, существование которых предсказано моделями ромбоэдрических двойников и малоугловых межзеренных границ.

Для образцов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с дефектами высокой плотности в плоскости (111) наблюдаются ИК-полосы при 400–500 см<sup>-1</sup>, типичные для фрагментов CoO в окрестности данных дефектов. Таким образом, на поверхности Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> появляются кластеры CoO. В качестве меры плотности дефектов можно использовать относительную интенсивность таких дополнительных полос

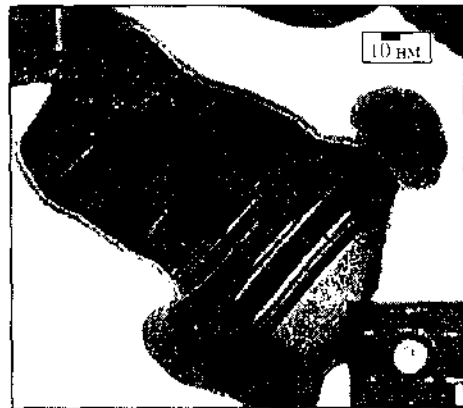


Рис. 8.4. Электронно-микроскопическое и электрографическое изображение структуры карбид-оксид, образовавшейся в условиях гидрирования CO на железном катализаторе

Светлые включения – карбид, темные структуры – оксид

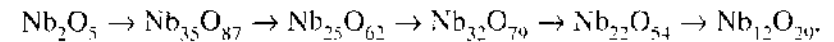
поглощения. Это доказывается корреляцией ИК-спектров с данными электронной микроскопии.

В большинстве случаев интегральная плотность дефектов проходит через максимум при средних температурах прокаливания. При высокой температуре прокаливания (1000–1100 °С) протяженные дефекты в объеме оксидов исчезают. При этом для некоторых оксидных систем наблюдается большое число поверхностных дефектов – ступенек. Так, для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при высоких температурах прокаливания происходит реконструкция атомно-плоских призматических граней с образованием ступенек. Кроме того, для гематита сегрегация микропримесей щелочно-земельных катионов на поверхности приводит к образованию областей с локальной шпинельной структурой, обладающих суперпарамагнитными свойствами. Для систем, претерпевающих при прокаливании на воздухе обратимый фазовый переход, связанный с потерей кислорода ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CoO}$ ,  $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$ ), возникает и частично сохраняется при последующем охлаждении на воздухе сетка дислокаций несоответствия.

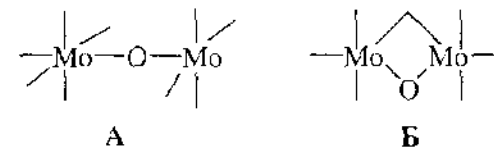
Особая форма протяженных дефектов, представляющая интерес для катализа, была обнаружена при исследовании формирования железного катализатора в условиях синтеза углеводородов из CO и  $\text{H}_2$ . Как показывают данные электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии, начально взятый оксид  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в условиях реакции CO +  $\text{H}_2$  трансформируется в смесь оксида и карбида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  +  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ . Обиная морфология частиц катализатора в условиях реакции сохраняется (размер частиц 25–60 нм), однако образующийся карбид прорастает (интеркалируется) насквозь в частицу оксида. В результате катализатор в условиях реакции представляет чередующуюся систему слоев карбида  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  и оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 8.4). Экспериментально была обнаружена корреляция каталитической активности в этой реакции с числом протяженных дефектов. Каталитическая реак-

ция синтеза углеводородов, по-видимому, протекает на линейной границе между оксидом и карбидом.

**Структуры кристаллографического сдвига.** Особую группу дислокаций образуют структуры кристаллографического сдвига. Они характерны для каталитически важных оксидов Mo, V, W, Nb, Ta с неправильной структурой, несимметричным расположением пона кислорода вокруг ионов металла, рыхлостью в упаковке металл-кислородных полиэдров. Эти переходные металлы образуют оксиды сложного стехиометрического состава, каждый из которых не является термодинамически устойчивой фазой. Восстановление оксидов (во всяком случае в области средних температур) проходит через серию фазовых превращений. Например, при восстановлении  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  обнаружена последовательность превращений



В интервале составов между  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{VO}_2$  были обнаружены оксиды  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  и  $\text{V}_3\text{O}_7$ . При таких превращениях не происходит глубокой перестройки всей кристаллической решетки. Восстановление осуществляется по механизму кристаллографического сдвига. Высший оксид  $\text{MoO}_3$  состоит из слоев – пакетов искаженных октаэдров  $[\text{MoO}_6]$ , соединенных вершинами (структура А, см. также рис. 8.5). При восстановлении происходит выделение кислорода из структуры, образуются вакансии, расстояние между атомами Mo сокращается и связь между соседними октаэдрами осуществляется не вершинами, а ребрами октаэдра (структура Б).



При этом образуются блоки со сравнительно неизменной структурой, разделенные плоскостями сдвига с шпой, но строго упорядоченной структу-

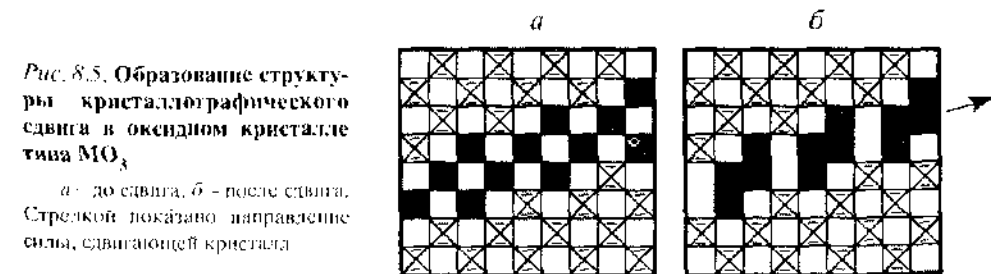


Рис. 8.5. Образование структуры кристаллографического сдвига в оксидном кристалле титана  $\text{MO}_3$

а – до сдвига, б – после сдвига. Стрелкой показано направление силы, сдвигающей кристалл

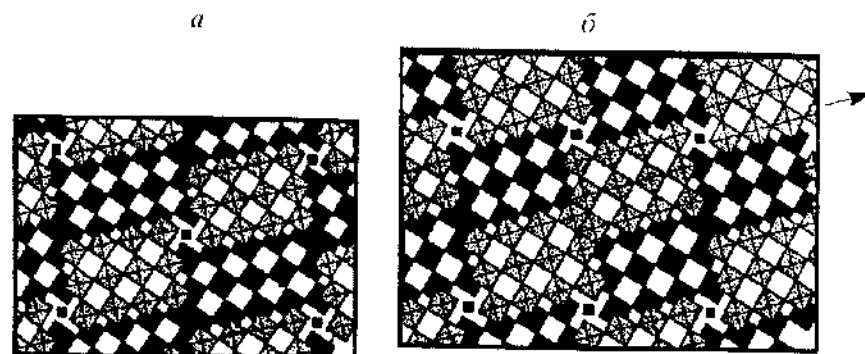


Рис. 8.6. Схематическое изображение блочной структуры для Nb<sub>32</sub>O<sub>79</sub> (а) и Nb<sub>28</sub>O<sub>69</sub> (б)  
Квадраты представляют сечение октаэдров

рой. При сдвиге один микрокристаллик (домен, микроблок) смещается относительно соседнего на малое расстояние порядка расстояния между соседними атомами. Энергия кристаллографического сдвига невелика. Такой сдвиг октаэдров, приводящий к заполнению вакансий, схематически изображен на рис. 8.5. Образуется стехиометрическое соединение MoO<sub>3n-x</sub>, где  $n$  характеризует число неизменных октаэдров между плоскостями сдвига. На рис. 8.6 изображена блочная структура для Nb<sub>32</sub>O<sub>79</sub> и Nb<sub>28</sub>O<sub>69</sub>. Структуры двойного сдвига построены из блоков небольшого размера (на рисунке – из октаэдров (3×4) и (3×5) [NbO<sub>6</sub>]). Блоки могут быть изолированы друг от друга или зацеплены ребрами. В третьем направлении (перпендикулярном чертежу) блоки могут представлять собой бесконечные колонны или же могут быть срезаны. Блочная структура может быть проявлена методом декорирования и электронной микроскопии.

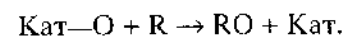
Превращения в нестехиометрических оксидах сверхструктур, образовавшихся из структур сдвига, при окислении–восстановлении часто протекают очень быстро и носят последовательный или кооперативный характер. Энергия тратится не на перестройку всей решетки, а лишь на сдвиг одного микроблока относительно другого. Такие превращения обуславливают высокие скорости диффузии кислорода, особенно в приповерхностных слоях оксида, и высокие скорости топочимических реакций, адсорбции и катализа.

## 8.4. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

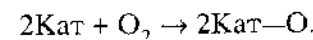
**Механизм Марса – Ван Крвелена.** На основании многочисленных исследований кинетики каталитического окисления в 1954 г. П. Марс и Д. Ван Крвелен показали, что в большинстве случаев окисление протекает

по стадийному механизму попеременного окисления и восстановления катализатора. Реакция (например, окисление углеводорода R) состоит из двух стадий:

1. Реакция между катализатором в окисленном состоянии Кат–О и углеводородом R, в которой оксид восстанавливается



2. Повторное окисление (реокисление) восстановленного катализатора кислородом газовой фазы



В стационарном состоянии скорости обеих стадий должны быть равны.

Строго говоря, модель Марса – Ван Крвелена не содержит каких-либо предположений о форме активного кислорода катализатора. Однако из-за высокой прочности связи кислорода, участвующего в реакции, его часто отождествляют с решеточным кислородом O<sub>L</sub>, т.е. с O<sup>2-</sup>.

Марс и Ван Крвелен предположили, что скорость восстановления катализатора (окисления реагента R)  $r_{red}$  пропорциональна доле активных центров в окисленном состоянии  $1-\theta$  (необязательно на поверхности) и парциальному давлению реагента в некоторой степени  $m$

$$r_{red} = k_{red} (1 - \theta) p_R^m. \quad (8.5)$$

Скорость реокисления катализатора пропорциональна доле активных центров в восстановленном состоянии  $\theta$  и парциальному давлению кислорода в степени  $n$

$$r_{ox} = k_{ox} \theta p_{O_2}^n, \quad (8.6)$$

где  $k_{red}$  и  $k_{ox}$  – соответствующие константы скорости.

В стационарном состоянии  $r_{red} = r_{ox}$  и скорость каталитического процесса

$$r = \frac{k_{red} k_{ox} p_R^m p_{O_2}^n}{k_{red} p_R^m + k_{ox} p_{O_2}^n}. \quad (8.7)$$

Стадии восстановления и реокисления катализатора практически необратимы и поэтому уравнение (8.5) не содержит адсорбционных членов, т.е. членов, соответствующих механизму Ленгмюра–Хиншелвула (см. разд. 3.4). Для

реакций каталитического окисления углеводородов уравнение Марса – Ван Кревелена лучше всего удовлетворяет значению  $n = 1$ .

Часто применяемым практическим критерием того, что исследуемый процесс окисления принадлежит к данному классу, является близость скоростей образования продукта в стационарном состоянии и скорости окисления реагента решеточным кислородом в отсутствие кислорода в газовой фазе при степени окисления, близкой к стационарной.

Если скорость каталитического окисления превышает скорость реокисления катализатора в отсутствие  $O_2$ , наблюдаемая суммарная скорость реакции должна быть равна скорости окисления поверхности и не должна зависеть от парциального давления реагента, т.е. должен соблюдаться нулевой порядок по углеводороду. Марс и Ван Кревелен подтвердили справедливость этих выводов на примере окисления ароматических углеводородов на катализаторе  $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5/Al_2O_3$ . Наоборот, при окислении *o*-ксилола во фталевый ангидрид на  $V_2O_5/SiC$  скорость реакции не зависела от давления кислорода и была пропорциональна давлению углеводорода. То же относится к окислительному аммонолизу пропилена в акрилонитрил на висмут-молибденовом или сурьмяно-урановом катализаторах, используемых в промышленности. Здесь процессом, лимитирующим скорость окисления, является реакция углеводорода с катализатором, а не реокисление катализатора. В таком случае желательно поддержание катализатора в высокоокисленном состоянии, для чего необходим небольшой избыток кислорода.

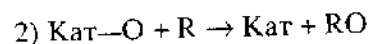
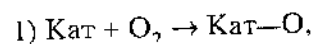
Стадийный окислительно-восстановительный механизм каталитического окисления характерен для большинства реакций на оксидах при высоких температурах, когда скорости восстановления и реокисления катализатора достаточно велики. При низких температурах возможно протекание реакции по ассоциативному, «слитному» механизму (см. разд. 3.1), при котором происходит одновременное взаимодействие кислорода и окисляемого реагента, а кинетическое уравнение соответствует механизму Ленгмюра–Хиншелвуда

$$r = k \frac{ap_R^m}{1 + ap_R^m + bp_{O_2}^n} \frac{bp_{O_2}^n}{1 + ap_R^m + bp_{O_2}^n} \quad (8.8)$$

В этом случае скорости отдельных стадий взаимодействия реагентов с катализатором, измеренные отдельно, много меньше скорости каталитической реакции. Переход от стадийного к ассоциативному механизму происходит при снижении температуры реакции. Следует, однако, отметить, что для многих реакций каталитического окисления ассоциативного механизма не наблюдали.

**Окислительный катализ и энергия связи кислорода.** Легко убедиться, что при окислительно-восстановительном механизме (механизме Марса – Ван Кревелена) одной из основных характеристик катализа является энергия связи кислорода в катализаторе. Для характеристики ее роли обычно применяют соотношение (2.36) Брэнстеда–Поляни–Семенова.

Следуя Борескову, для простейшей двухстадийной реакции окисления



на основании правила (2.36) можно записать энергии активации стадий 1 и 2 реакции в зависимости от теплоты промежуточного взаимодействия ( $Q$ ) кислорода с катализатором (Кат–O):

$$E_1 = E_{1,0} - \alpha_1 Q, \quad (8.9)$$

$$E_2 = E_{2,0} + (1 - \alpha_2) Q, \quad (8.10)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – коэффициенты, равные в большинстве случаев  $0.5 \pm 0.1$ .

Оптимальная величина энергии связи кислорода по Борескову, отвечающая максимуму скорости реакции

$$Q_{\text{опт}} = \frac{RT}{1 + \alpha_1 - \alpha_2} \ln \left( \frac{\alpha_1 G}{1 - \alpha_2} \right), \quad (8.11)$$

где

$$G = \frac{k_{1,0} f_2(p_{O_2}, p_R)}{k_{2,0} f_1(p_{O_2}, p_R)},$$

$k_{1,0}$  и  $k_{2,0}$  – коэффициенты, не зависящие от  $Q$ ;  $f_1(p_{O_2}, p_R)$  и  $f_2(p_{O_2}, p_R)$  – функции, отражающие зависимость скоростей стадий реокисления и восстановления от концентрации реагентов. Если предположить, что в рассматриваемом ряду катализаторов механизм реакции не меняется, эти величины для всех катализаторов принимаются одинаковыми.

Концентрация промежуточного продукта [Кат–O] при оптимальной энергии связи кислорода с катализатором

$$[\text{Кат}-O]_{\text{опт}} = \frac{\alpha_1}{1 + \alpha_1 - \alpha_2} [\text{Кат}]. \quad (8.12)$$



При  $\alpha_1 = \alpha_2$  для оптимальной энергии связи получаем

$$Q_{\text{опт}} = RT \ln \left( \frac{\alpha G}{1 - \alpha} \right) \quad (8.13)$$

$$\text{и } [\text{Кат}-\text{O}]_{\text{опт}} = \alpha [\text{Кат}]_0.$$

При  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$

$$Q_{\text{опт}} = RT \ln G \quad (8.14)$$

$$\text{и } [\text{Кат}-\text{O}]_{\text{опт}} = 0.5 [\text{Кат}]_0,$$

где  $[\text{Кат}]_0$  – число равноценных участков на поверхности катализатора, принимающих участие в промежуточном взаимодействии.

Тогда выражение  $[\text{Кат}-\text{O}]/[\text{Кат}]_0 = \theta$  можно рассматривать как долю поверхности, занятую реакционноспособным кислородом, а доля поверхности, занятая при оптимальной энергии связи.

$$\theta_{\text{опт}} = \alpha_1 / (1 + \alpha_1 - \alpha_2) \text{ и при } \alpha_1 = \alpha_2 \theta_{\text{опт}} = \alpha.$$

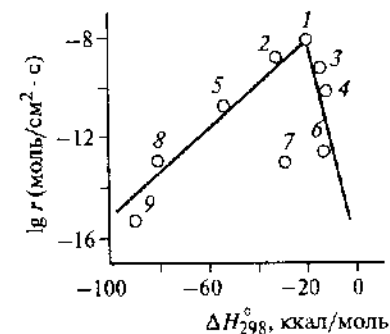
Аналогичное рассмотрение, включающее соотношение (2.36) для взаимодействия продукта с катализатором и его десорбции, приводит к выводу о том, что максимальная скорость каталитической реакции достигается при определенном и довольно значительном покрытии поверхности в стационарном состоянии кислородом. В частном случае  $\alpha = 0.5$  при оптимальной энергии связи кислорода и продукта с катализатором. В этом случае поверхность катализатора поровну распределяется между окисленными участками и участками, покрытыми хемосорбированным продуктом.

Эти рассуждения неприменимы к случаю, когда реакция протекает не по стадийному окислительно-восстановительному, а по ассоциативному механизму.

Таким образом, для большого числа оксидных катализаторов окисления максимальная скорость будет наблюдаться при некоторых промежуточных теплотах реакции окисления катализатора  $Q_{\text{опт}}$ . Зависимость скорости реакции от  $\Delta H_{298}^0 (-Q)$  в виде «вулканообразной» кривой отмечалась многими авторами (см., например, рис. 8.7). Ее физический смысл заключается в том, что слишком прочно- и слишком слабосвязанные молекулы не реагируют. Подобные кривые были постулированы А.А. Баландиным в его мультиплетной теории (см. разд. 1.2), причем максимум скорости, по Баландину, должен быть при  $Q \approx Q_R/2$ , где  $Q_R$  – суммарная теплота превращения исходного вещества в продукт.

Рис. 8.7. Зависимость каталитической активности оксидов в окислении водорода при 150 °С от энергии образования промежуточных соединений по В.А. Ройтеру и Г.И. Голодцу в предположении образования низших оксидов

1 –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 2 –  $\text{CuO}$ , 3 –  $\text{MnO}_2$ , 4 –  $\text{NiO}$ , 5 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 6 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 7 –  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 8 –  $\text{ZnO}$ , 9 –  $\text{TiO}_2$

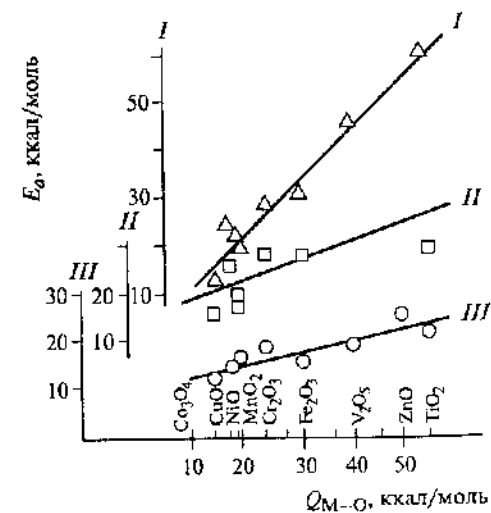


При малых величинах  $Q$  энергия активации реокисления должна быть большой. Лимитирующей стадией, следовательно, должно являться реокисление катализатора. В рамках схемы Марса – Ван Кревелена это означает, что реакция должна иметь нулевой порядок по реагенту и  $n$ -й порядок по кислороду. При больших величинах  $Q$  реокисление идет быстро и лимитирующей стадией является окисление реагента. В этих условиях реакция пропорциональна давлению реагента в  $m$ -й степени и не зависит от давления кислорода. При окислении пропилена на разных оксидных катализаторах с увеличением  $Q$  кинетический порядок по кислороду уменьшался от 0.5 до 0, а по пропилену возрастал от -1 до +1.

В работах Борескова и сотрудников была измерена энергия связи кислорода на большом числе оксидных катализаторов методом прямой калориметрии и методом Клапейрона–Клаузиуса по температурной зависимости равновесного давления кислорода над оксидом. Полученные энергии связи кислорода были приведены на рис. 7.16. На рис. 8.8 показана корреляция

Рис. 8.8. Корреляция между энергией связи кислород-катализатор ( $Q_{\text{M-O}}$ ) на поверхности катализатора и энергией активации ( $E_a$ ) реакций окисления

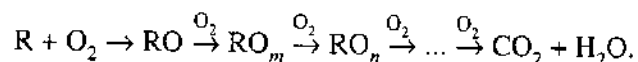
I – гомомолекулярный обмен кислорода, II – окисление водорода, III – окисление метана



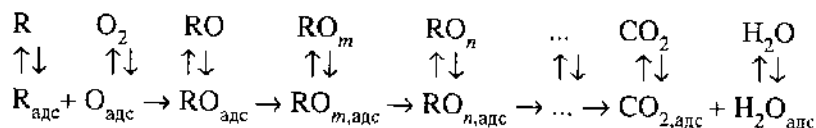
ляция энергии связи кислорода ( $Q_{M-O}$ ) на ряде оксидов с энергией активации ( $E_a$ ) трех реакций: окисления водорода, окисления метана и гомомолекулярного обмена кислорода. Монотонный (без максимума) характер этой зависимости позволяет заключить, что лимитирующей стадией является отрыв кислорода от поверхности катализатора. Максимум типа максимума рис. 8.7 здесь не наблюдалось. По-видимому, при малой энергии связи кислорода катализатор обедняется кислородом, становится неустойчивым и переходит в фазу низшего оксида. Угол наклона на графике  $E_a - Q_{M-O}$  различен для разных реакций, что соответствует различным значениям коэффициентов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в уравнениях (8.9) и (8.10).

**Кинетические проблемы селективности каталитического окисления.** Проблема селективности является центральной в каталитическом окислении органических соединений R: как создать условия, способствующие протеканию реакции в нужном направлении – в сторону парциального окисления с образованием органических соединений различной степени окисленности RO, RO<sub>2</sub> и т.д. или в сторону глубокого окисления до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Различают механизмы образования окисленных соединений двух основных типов: последовательный и параллельный, а также третий механизм – треугольный, сочетающий первые два.

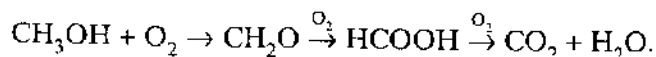
### 1. Последовательный механизм.



Включая стадии адсорбции и десорбции всех окисленных продуктов, можно получить адсорбционную схему, которую Ж.Э. Жермен назвал механизмом граблей.

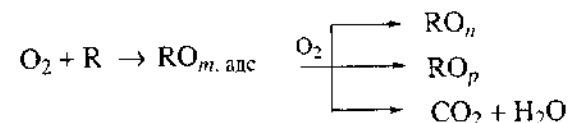


По такому механизму протекает, например, окисление метанола на молибдатах.



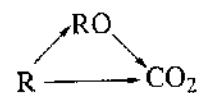
При последовательном механизме селективность образования промежуточных продуктов (в данном примере CH<sub>2</sub>O и HCOOH) проходит через серию последовательных максимумов с ростом конверсии исходного вещества.

### 2. Параллельный механизм.

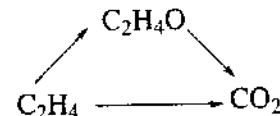


По такому механизму протекает, например, окисление пропилена на сложных оксидных катализаторах в нескольких параллельных направлениях с образованием акролеина, уксусной кислоты и CO<sub>2</sub>. При параллельном механизме селективность не зависит от конверсии.

### 3. Треугольная схема



сочетает первый и второй механизмы. По треугольной схеме протекает, например, окисление этилена в этиленоксид и CO<sub>2</sub> на серебре.



В этом случае селективность образования продукта парциального окисления уменьшается с ростом конверсии.

Более сложные механизмы селективности связаны с модифицированием поверхности в условиях катализа реагентами и продуктами, а также с комбинацией разных механизмов.

Различным механизмам отвечают разные выражения селективности. В рамках простейшей схемы, основанной на участии кислорода решетки [O] в реакции последовательного окисления вещества R в RO и RO<sub>2</sub>:

- 1)  $O_2 + \square \rightleftharpoons [O_2]_{\text{адс}} \rightarrow [O]$ ;
- 2)  $R + [O] \rightarrow [RO]$ ;
- 3)  $[RO] \rightarrow RO + \square$ ;
- 4)  $[RO] + [O] \rightarrow [RO_2] + \square$ ;
- 5)  $[RO_2] \rightarrow RO_2 + \square$ ,

Г.И. Голодец получил следующие кинетические уравнения для активности ( $r$ ) и селективности ( $S$ ), полагая, что реакция протекает стационарно

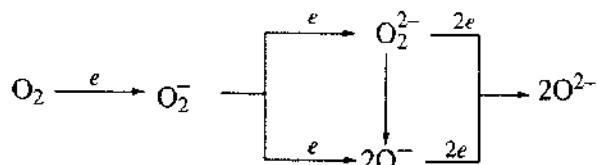
ального окисления обычно растет с ростом  $Q$ . По этой же причине энергия активации возрастает с увеличением глубины окисленности  $R$ . В рамках этого же приближения можно объяснить зависимость между активностью и селективностью: поскольку с увеличением  $Q$  селективность  $S_R$  возрастает, а  $r$  уменьшается, то селективность в отношении парциального окисления изменяется антибатно суммарной активности катализатора. Наиболее селективны в парциальном окислении оксиды с высокой энергией связи кислород-катализатор.

На рис. 8.9 приведена зависимость между селективностью ( $S_{\text{НСНО}}$ ) при окислении метанола в формальдегид на простых и сложных оксидах и энергией связи кислорода ( $Q_{\text{М-О}}$ ). Оксидам с более низкой селективностью соответствуют восстановленные катионы ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) со сравнительно низкой электроотрицательностью и с повышенной (по сравнению с оксидами  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{W}^{4+}$ ) основностью.

Большое влияние на селективность имеют и диффузионные осложнения. В микропорах может происходить нежелательное дожигание целевого продукта. По этой причине высокодисперсные катализаторы способствуют глубокому окислению, а непористые – парциальному. Для селективных катализаторов парциального окисления применяют непористые носители, например корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiC}$  для серебряного катализатора окисления этилена в этиленоксид.

## 8.5. АКТИВАЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ

Кислород на оксидах образует при адсорбции ряд ионных и ион-радикальных форм.



При адсорбции кислорода происходит переход электрона от твердого тела к кислороду, обнаруживаемый по изменению электропроводности. С ростом давления кислорода ( $p_{\text{O}_2}$ ) в случае оксидов  $n$ -полупроводников электропроводность падает, а в случае оксидов  $p$ -полупроводников – растет.

Работа выхода электрона при адсорбции  $\text{O}_2$  возрастает. В идеальном случае, если бы при адсорбции происходил полный переход электрона от

твердого тела к молекуле  $\text{O}_2$ , должен был бы образоваться отрицательно заряженный слой ионов кислорода на поверхности и положительно заряженный приповерхностный слой (см. разд. 4.5). Однако такой заряд (с полной ионизацией) препятствует дальнейшей адсорбции кислорода, в результате чего теория разрешает адсорбцию лишь долей монослоя заряженного кислорода. На опыте наблюдаются большие значения адсорбции, чем это соответствует зарядению поверхности, потому что вслед за поверхностным процессом обычно происходит объемный процесс: диффузия анионов кислорода в глубь решетки и диффузия катионов металла к поверхности. Судя по измерениям работы выхода, в  $\text{NiO}$  ниже  $250^\circ\text{C}$  идет в основном поверхностная адсорбция  $\text{O}_2$ , выше  $250^\circ\text{C}$  – поверхностная и объемная диффузия.

Длительное время электропроводность и работа выхода были главными источниками сведений о механизме адсорбции  $\text{O}_2$ . Значительно большие успехи были достигнуты с применением метода ЭПР.

**Супероксидный ион-радикал  $\text{O}_2^-$ .** Большая часть форм кислорода, ионных и нейтральных, парамагнитна; непарамагнитными являются  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_3$  и некоторые агрегированные состояния типа  $\text{O}_4$ . У атома и молекулы кислорода основными состояниями являются триплеты  $^3P$  и  $^3\Sigma_g^-$  соответственно. Спектры этих частиц на поверхности твердых тел обычно не наблюдаются. Наиболее хорошо изучены спектры ЭПР молекулярного ион-радикала (супероксид)  $\text{O}_2^-$ .

Схема энергетических уровней адсорбированного ион-радикала  $\text{O}_2^-$  показана на рис. 8.10,а. Неспаренный электрон находится на разрыхляющей  $2p\pi_g^y$ -орбитали кислорода. Направление главных осей показано на рис. 8.10,б. Ось  $y$  направлена вдоль по  $\pi$ -орбитали неспаренного электрона. Для расчета  $g$ -фактора и его анизотропии можно использовать

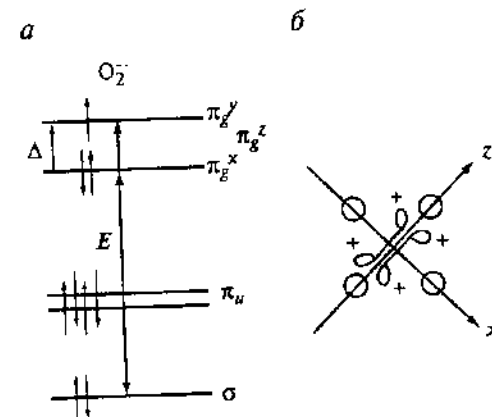


Рис. 8.10. Схема энергетических уровней (а) и направление осей симметрии адсорбированного ион-радикала  $\text{O}_2^-$  (б)

приближенные уравнения

$$g_z \approx g_e + \frac{2\lambda}{\Delta}, \quad g_y \approx g_e + \frac{2\lambda}{E} - \frac{\lambda}{\Delta^2} - \frac{\lambda^2}{E\Delta}, \quad g_x \approx g_e + \frac{\lambda^2}{E\Delta} - \frac{\lambda^2}{\Delta^2}, \quad (8.20)$$

где  $g_e = 2.0023$  –  $g$ -фактор свободного электрона,  $\lambda$  – константа спин-орбитального взаимодействия (равная константе спин-орбитального взаимодействия в нейтральном атоме кислорода),  $E$  и  $\Delta$  – расщепления между уровнями (см. рис. 8.10.а). Подстановка экспериментальных значений для  $O_2^-$  в KCl ( $g_x = 2.435$ ,  $g_y = 1.9512$ ,  $g_z = 1.9551$ ) дала следующие значения:  $\lambda/\Delta = 0.23$ ,  $\lambda/E = 0.0025$ .

Изучение адсорбции  $O_2$  на ряде катализаторов и образования  $O_2^-$  позволило В.Б. Казанскому с сотрудниками прийти к заключению, что величина  $\Delta$  в уравнении (8.20) приблизительно линейно связана с зарядом катиона  $n^+$ , на котором адсорбирован кислород. Был сделан вывод, что такая закономерность справедлива для случая, когда ось молекулы кислорода параллельна поверхности, что характерно для ионного характера связи на поверхности. Анизотропия  $g$ -фактора  $\Delta g = g_z - g_e$  линейно связана с  $1/Z$  (рис. 8.11). Например, в цеолите NaY величина  $\Delta g = g_z - g_e$  равна 0.111; в ZnO и MgO величина  $\Delta g = 0.055 \pm 0.087$ ; на  $Al_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3$   $\Delta g = 0.035 \pm 0.53$ ; на  $TiO_2$  и  $SnO_2$  – 0.021  $\pm$  0.027; на  $V_2O_5$  – 0.021 и на  $MoO_3$  – 0.016. Отклонения от этой закономерности были объяснены ковалентным вкладом в связь  $O_2^-$  с катионом, например в  $ThO_2$ , с образованием угловой структуры

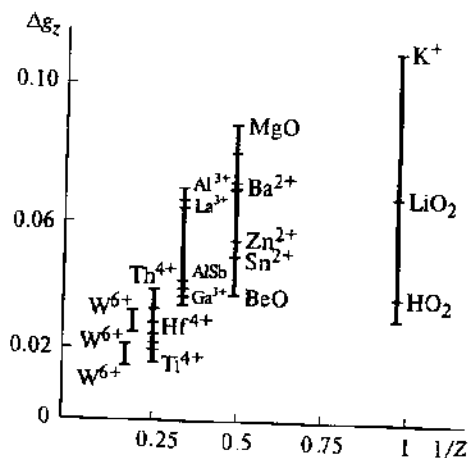
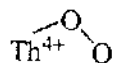
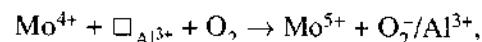


Рис. 8.11. Зависимость анизотропии  $g$ -фактора ион-радикала  $O_2^-$  от обратного заряда катиона ( $1/Z$ )

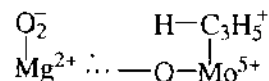
Таким образом, определение анизотропии  $g$ -фактора спектра ЭПР является методом, позволяющим установить, на каком ионе (атоме) стабилизирован ион-радикал  $O_2^-$ . Другой метод можно использовать для адсорбции кислорода на парамагнитных ионах, обладающих ядерным спином. Например, при адсорбции  $O_2$  на  $V_2O_5/SiO_2$  наблюдалась СТС (сверхтонкая структура) сигнала  $O_2^-$ , вызванная ядрами  $^{51}V$ , вблизи которого стабилизирован ион-радикал  $O_2^-$ . Малое значение изотропной константы СТС ( $A_{изо}$ ) подтверждает сильноионный характер связи адсорбированного  $O_2^-$  с поверхностью.

Представляющее интерес явление переноса электрона на расстояние было обнаружено К.Н. Спиридоновым при адсорбции кислорода на нанесенных оксидах  $MoO_3/Al_2O_3$ ,  $MoO_3/MgO$ ,  $V_2O_5/Al_2O_3$ ,  $V_2O_5/MgO$  и др. Судя по анизотропии  $g$ -фактора, а в случае ванадиевых катализаторов – и по СТС (8 линий), при адсорбции  $O_2$  ион-радикал  $O_2^-$  стабилизирован не на ионе переходного металла – источнике электронов, а на катионе оксидносителя, т.е. на ионах  $Al^{3+}$  или  $Mg^{2+}$ . В ряде случаев одновременно с появлением ион-радикала  $O_2^-$  на  $MoO_3/MgO$  или  $MoO_3/Al_2O_3$  появлялся сигнал  $Mo^{5+}$ . Это указывает на возможную роль восстановленных форм, например  $Mo^{4+}$ , в адсорбции и переносе электрона.



где  $\square_{Al^{3+}}$  – поверхностная анионная вакансия рядом с катионом  $Al^{3+}$ .

При низкотемпературной адсорбции смесей пропилена с кислородом на нанесенных катализаторах в спектре ЭПР появляется дополнительный сигнал  $O_2^-$  с высокой анизотропией  $g$ -фактора, например, на  $MoO_3/MgO$   $g_z = 2.090$ . Одновременно возрастает адсорбция пропилена. Образуется комплекс типа



При  $-196^\circ C$  кислород адсорбируется в форме  $O_2^-$  на  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $V^{5+}$  с малыми значениями  $\Delta g$ . При  $25^\circ C$  остается только  $O_2^-$  на ионах носителя  $Mg^{2+}$  или  $Al^{3+}$ . Последний сигнал термоустойчив: его разрушение с десорбцией кислорода происходит при  $200-300^\circ C$ . Энергия связи такого кислорода с поверхностью близка к энергии присоединения электрона к молекуле  $O_2$  – 84 кДж/моль.

Сопоставление ИК-спектров адсорбированного кислорода со спектрами ЭПР показало, что частота колебания в области  $1050-1200\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям  $O-O$  в ионе  $O_2^-$ .

**Ион-радикал  $O_2^-$ .** При адсорбции кислорода на оксидах методом ЭПР обнаруживается также атомный ион-радикал  $O^-$ , встраивающийся в анионные вакансии решетки оксида. Присоединение электрона к атому  $O$  происходит с выделением энергии 140.7 кДж/моль. Радикал  $O^-$  – это и есть дыр-

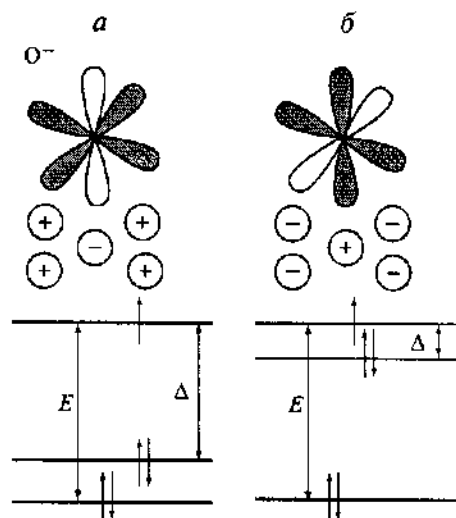


Рис. 8.12. Схема энергетических уровней ион-радикала  $O^-$   $\sigma$ -типа (а) и  $\pi$ -типа (б)

ка, о которой мы говорили в разд. 4.5, т.е. результат отсутствия одного электрона на ионе  $O^{2-}$ . Экспериментальные данные ЭПР-спектров показали наличие ориентации  $O^-$  двух типов в аксиальном поле на поверхности: первый,  $\sigma$ -тип, когда главная ось поля направлена к отрицательному заряду (рис. 8.12,а), и второй,  $\pi$ -тип, когда главная ось поля  $z$  направлена к положительному заряду (рис. 8.12,б). Значения  $g$ -фактора в первом приближении для ион-радикала  $O^-$   $\sigma$ -типа:

$$g_y = g_1 = g_e, \quad g_z = g_2 = g_e + (2\lambda/E), \quad g_x = g_3 = g_e + (2\lambda/\Delta), \quad (8.21)$$

а для ион-радикала  $O^-$   $\pi$ -типа:

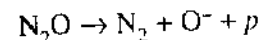
$$g_z = g_1 = g_e, \quad g_y = g_2 = g_e + (2\lambda/E), \quad g_x = g_3 = g_e + (2\lambda/E). \quad (8.22)$$

Величины  $E$  и  $\Delta$  показаны на рис. 8.12,  $z$  — направление аксиального поля.

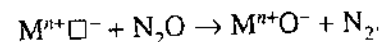
Влияние кристаллической структуры на ЭПР-спектры  $O^-$  можно проследить по сигналам ЭПР  $V$ -центров окраски — связанных состояний дырки и двух соседних отрицательных ионов. В решетках оксидов двухвалентных металлов для  $V$ -центров характерны спектры, отвечающие случаю, показанному на рис. 8.12,а, т.е. ион-радикалу  $O^-$   $\sigma$ -типа. Значение  $g_z$  для  $O^-$   $\sigma$ -типа во всех решетках остается постоянным и близким к  $g_e$ . Значения  $g_1$  и  $g_y$  изменяются в ряду:  $SrO \rightarrow CaO \rightarrow MgO \rightarrow BeO$  от 2.093 до 2.021, т.е. с увеличением расщепления  $E$  и  $\Delta$  — см. уравнение (8.21). Очевидно, это связано с увеличением поляризующей способности катиона.

Образование ион-радикала  $O^-$   $\pi$ -типа наблюдалось главным образом в решетках, содержащих тетраэдрические анионы. При этом  $O^-$  возникает при локализации дырки на одном из четырех атомов кислорода, входящих в анион. Необходимо отметить, что в случае  $O^-$   $\pi$ -типа значения  $g$ -фактора изменяются мало с изменением как формального заряда атома металла, образующего анион, так и его радиуса. Например, для  $WO_4^-$  в  $CaWO_4$   $g_z = 2.057$ , а для  $AlO_4^-$ , включенного в  $SiO_2$ ,  $g_z = 2.059$ . Значения  $g_y$  изменяются от 2.014 в  $VO_4^-$  в решетке  $CaWO_4$  до 2.004 для  $SiO_4^-$  в решетке  $SrSiO_4$ ; значения  $g_x$  изменяются от 2.001 для  $[WO_4 - WO_3]^-$  в  $CaWO_4$  до 2.009 для  $VO_4^-$  в той же матрице.

При адсорбции кислорода (до 300 °С) наблюдается спектр ЭПР как  $O_2^-$ , так и  $O^-$ . Чтобы получить чистый сигнал  $O^-$  на поверхности, проводят разложение  $N_2O$  на поверхности оксида.

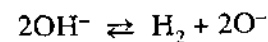


или



Например, при адсорбции  $N_2O$  на частично восстановленных  $V^{5+}/SiO_2$  наблюдается одиночная линия ЭПР с  $g = 2.025$ , имеющая СТС от ядер  $^{51}V$  ( $I = 7/2$ ). Наличие СТС означает, что  $O^-$  стабилизирован вблизи иона  $V^{5+}$ , причем связь  $O^-$  с центром адсорбции — ионная, так как константа СТС мала.

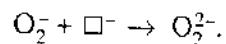
Дырочные центры  $O^-$  легко наблюдаются также в  $\gamma$ -облученных оксидах, например в  $MgO$ , после  $\gamma$ -облучения, и в оксидах, содержащих акцепторные примеси. В  $Li/MgO$ , в котором часть ионов  $Mg^{2+}$  замещена ионами  $Li^+$ , образуется вакансия рядом с атомом лития,  $Li^+O^-$ , или же ион-радикал  $Li^+O^-$ . Число таких активных форм, по данным ЭПР, значительно меньше общего содержания лития (~1%). Дефекты  $O^-$  обладают высокой подвижностью; они могут диффундировать к поверхности и образовывать там пероксидные ионы  $O_2^{2-}$ . В образовании дырочных центров могут также принимать участие поверхностные ОН-группы.



Наблюдались и другие парамагнитные формы адсорбции кислорода. При разложении  $N_2O$  на  $\gamma$ -облученной  $MgO$  происходило образование иона  $O_3^-$  ( $O_2 + O^-$ ). Параметры сигнала ( $g_1 = 2.0147$ ,  $g_2 = 2.0120$ ,  $g_3 = 2.0008$ ) были близки к параметрам сигнала  $O_3^-$  в озониде  $NaO_3$ . Слабая форма адсорб-

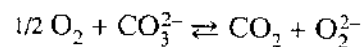
ции кислорода при  $-196^\circ\text{C}$  на поверхности  $\text{TiO}_2$  была приписана образованию комплекса  $\text{O}_2 \cdot \text{O}_2^-$ . При нагреве до комнатной температуры молекула  $\text{O}_2$  десорбировалась и восстанавливался сигнал  $\text{O}_2^-$ .

**Пероксидный ион  $\text{O}_2^{2-}$ .** При адсорбции кислорода на оксидах могут также образовываться пероксидные ионы  $\text{O}_2^{2-}$  – группировки из двух связанных атомов кислорода, заряженные отрицательно. Такие ионы существуют в неорганических пероксидах  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  и др. Ион  $\text{O}_2^{2-}$  можно рассматривать как бирадикал, находящийся в равновесии с  $\text{O}^-$ :  $\text{O}_2^{2-} \rightleftharpoons 2\text{O}^-$ . Образование пероксидного иона наблюдалось при реакции супероксидного иона с V-центрами (кислородная вакансия).



Стабилизация  $\text{O}_2^{2-}$  на поверхности возможна в системах, содержащих ионы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов с большим радиусом. Методом РФЭС ионы  $\text{O}_2^{2-}$  были обнаружены на  $\text{BaO}/\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaPbO}_3$  и др. Высокие концентрации пероксидов, по данным РФЭС, были обнаружены на  $\text{MgO}/\text{BaCO}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ .

В последнее время пероксидные группировки, устойчивые до  $800^\circ\text{C}$  на  $\text{BaO}/\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3$  и других, были обнаружены методом рамановской спектроскопии. В работах Дж. Лансфорда было доказано путем сопоставления со спектром при адсорбции  $^{18}\text{O}_2$ , что ионы  $\text{O}_2^{2-}$  существуют даже при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  в условиях окислительной конденсации метана (см. об этом в разд. 11.5). Они характеризуются интенсивной полосой поглощения при  $844\text{ см}^{-1}$ . На 2%-м  $\text{BaO}/\text{MgO}$  пероксид присутствует на поверхности в виде монослоя. При больших концентрациях образуются кристаллики  $\text{BaO}_2$ . Образование  $\text{O}_2^{2-}$  на поверхности возможно также за счет участия карбонатных групп.



**Решеточный ион кислорода  $\text{O}^{2-}$ .** Предельно восстановленное состояние кислорода – непарамагнитный ион  $\text{O}^{2-}$ , являющийся основным ионом кислорода, образующим решетку оксида. Энергия образования иона  $\text{O}^{2-}$  из молекулы  $\text{O}_2$ , по Г.К. Борескову,

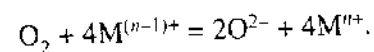
$$Q = I_2 - I_1 - 1/2D + K_2 - 2\phi, \quad (8.23)$$

где  $I_1$  – энергия ионизации атома кислорода, равная  $141\text{ кДж/моль}$ ;  $I_2$  – энергия присоединения электрона к иону  $\text{O}^-$ , равная  $626\text{ кДж/моль}$ ;  $D$  – энергия диссоциации  $\text{O}_2$ ;  $K_2$  – энергия кулоновского взаимодействия об-

разовавшегося иона  $\text{O}^{2-}$ ;  $\phi$  – работа выхода электрона. На поверхности  $K_2$  ниже, чем в объеме, поэтому, согласно формуле (8.23), энергия образования  $\text{O}^{2-}$  в объеме выше, чем на поверхности. При больших  $\phi$  энергия образования  $\text{O}^{2-}$  ниже. Соответственно на поверхности щелочных оксидов с большими  $\phi$  вероятность образования  $\text{O}^{2-}$  выше, чем на кислотных оксидах.

Ион  $\text{O}^{2-}$  не измеряется методом ЭПР. О заряде иона кислорода на поверхности можно судить по измерениям работы выхода  $\phi$ . По измерениям  $\phi$  при адсорбции  $\text{O}_2$  оказалось, например, что в оксиде  $\text{NiO}$  при низких температурах и малых временах контакта на поверхности образуется преимущественно  $\text{O}^-$ , а при высоких температурах и больших временах контакта – преимущественно  $\text{O}^{2-}$ . Наиболее часто для его изучения применяют ИК-спектроскопию в области  $\text{M—O}$ -колебаний  $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  (см. об этом в разд. 7.4), однако бывает трудно разделить полосы  $\text{M—O}$  на поверхности и в объеме.

Прямое доказательство образования иона  $\text{O}^{2-}$  при адсорбции кислорода на оксидах  $\text{MnO}$  может быть получено при измерении точной стехиометрии окисления



Этот процесс удобно изучать на разбавленных оксидах переходных металлов по измерениям спектров ЭПР ионов катализатора при адсорбции  $\text{O}_2$ . При адсорбции  $\text{O}_2$  на  $\text{BaTiO}_3$ , содержащем  $\sim 0.01\%$  естественной примеси  $\text{Mn}$ , интенсивность спектра ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$  уменьшалась (рис. 8.13)

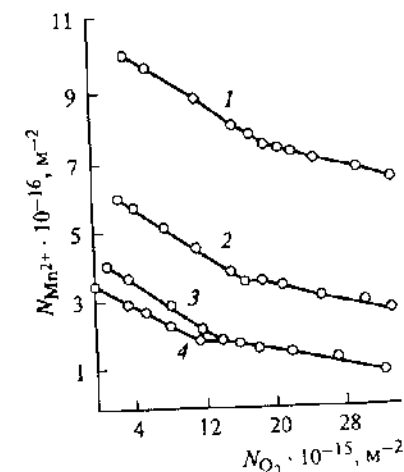
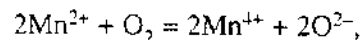


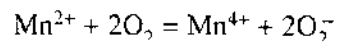
Рис. 8.13. Зависимость числа молекул  $\text{O}_2$ , адсорбированных на  $\text{BaTiO}_3$ , от числа исчезнувших при адсорбции примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при  $150^\circ\text{C}$

$N_0$  – начальная концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .  
 $N_0 \cdot 10^{16}$  равно: 1 – 11.8, 2 – 6.4, 3 – 4.5, 4 – 3.5

в соответствии со стехиометрией

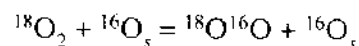


что доказывает образование иона  $\text{O}^{2-}$ . При больших степенях заполнения  $\text{O}_2$  наблюдается другая стехиометрия: две молекулы  $\text{O}_2$  на один ион  $\text{Mn}^{2+}$ , что соответствует стехиометрии

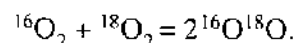


и образованию иона  $\text{O}_2^-$ , а не  $\text{O}^{2-}$ .

**Изотопный обмен кислорода.** Удобным методом, позволяющим разделить молекулярные и атомарные формы адсорбции кислорода, является изотопный обмен меченого кислорода  $^{18}\text{O}_2$ . Различают гетерообмен атомами изотопов кислорода в молекуле  $\text{O}_2$  и на поверхности катализатора:



и гомомолекулярный обмен:



Сопоставительное изучение гетерообмена и гомомолекулярного обмена позволило показать, что гомомолекулярный обмен в молекуле  $\text{O}_2$  может протекать, по Борескову, в соответствии с тремя механизмами: 1) без участия кислорода поверхности катализатора; 2) с участием одного атома кислорода поверхности в каждом акте обмена или 3) с участием двух атомов кислорода поверхности в каждом акте обмена. Эти механизмы можно различить, изучая кинетику обмена.

Гомомолекулярный обмен по первому механизму происходит на некоторых оксидах, подвергнутых высокотемпературной тренировке в вакууме. Реакция протекает, по-видимому, через образование промежуточного четырехатомного комплекса  $\text{O}_2 \cdot \text{O}_2$  в вакансиях над катионами металлов. Реакция идет с высокой скоростью при низких температурах (вплоть до  $-196^\circ\text{C}$ ) на большинстве оксидов.

Прогрев в кислороде выше  $400^\circ\text{C}$  (например,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) приводит к заполнению кислородных вакансий над катионами и потере низкотемпературной активности в изотопном обмене. После этого скорость гомомолекулярной реакции совпадает со скоростью гетерообмена. В этом случае гомомолекулярный обмен протекает по второму или по третьему механизму. Полная потеря активности наблюдается после прогрева в парах воды.

Для оксидов переходных металлов наиболее распространен третий механизм с участием двух атомов кислорода поверхности катализатора. Он

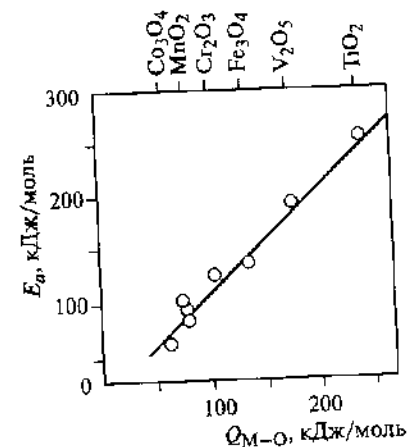


Рис. 8.14. Зависимость энергии активации изотопного обмена в кислороде от энергии связи кислорода на поверхности оксидов металлов 4-го периода

происходит в результате диссоциативной адсорбции  $\text{O}_2$  и последующей десорбции молекул измененного изотопного состава. Выравнивание изотопного состава чаще всего распространяется на один-три приповерхностных слоя, но для некоторых оксидов ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) диффузия кислорода внутрь кристалла происходит столь быстро, что изотопный состав успевает в процессе обмена выравниваться во всем объеме оксида.

Чем выше энергия связи кислорода ( $Q$ ), тем больше и энергия активации изотопного обмена в  $\text{O}_2$  и соответственно тем ниже скорость обмена. Отсюда можно заключить, что наиболее трудной стадией обмена является отрыв кислорода от поверхности катализатора. На рис. 8.14 показана зависимость энергии активации изотопного обмена  $\text{O}_2$  ( $E_a$ ) от энергии связи кислорода на поверхности оксида ( $Q_{M-O}$ ). Обе величины почти численно равны. В разд. 8.4 описана связь каталитической активности с энергией связи кислорода. Из рис. 8.14 следует, что в качестве меры этой величины можно использовать энергию активации изотопного обмена кислорода.

**Синглетный кислород.** До сих пор мы рассматривали адсорбцию наиболее распространенного газообразного кислорода в основном (триплетном) состоянии  $^3\Sigma_g^-$ . В этом состоянии два валентных неспаренных электрона занимают разрушающие орбитали  $\pi_1$  и  $\pi_2$  и молекула  $\text{O}_2$   $^3\Sigma_g^-$  парамагнитна. Однако существуют еще два долгоживущих электронно-возбужденных синглетных, непарамагнитных состояния кислорода:  $^1\Delta_g$  (энергия возбуждения  $94.1$  кДж/моль, время жизни  $45$  мин) и  $^1\Sigma_g^-$  (энергия возбуждения  $156.8$  кДж/моль, время жизни  $12$  с). В синглетном кислороде  $^1\Delta_g$   $\pi$ -орбитали вырождены. Регистрация синглетного кислорода  $\text{O}_2$   $^1\Delta_g$  проводится тепловым зондом, спектроскопией ЭПР, фотоэлектронной спектроскопией, однако самый чувствительный и избирательный способ – по хемилюминесценции специальных красителей.

Из-за большого времени жизни и низкой энергии возбуждения имеется много исследований по возможности образования синглетного кислорода, его реакционной способности на поверхности и участия его в каталитических реакциях. В некоторых теориях окислительного катализа синглетный кислород рассматривается как активированная форма кислорода в различных реакциях окисления. В настоящее время обнаружен ряд факторов, указывающих на особые адсорбционные свойства синглетного кислорода.

В работе А.В. Романова и Ю.Н. Руфова было обнаружено образование равновесной концентрации синглетного кислорода  ${}^1\Delta_g$  на разных оксидах в соответствии с уравнением

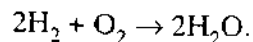
$$c(O_2 \ ^1\Delta_g) = c(O_2 \ ^3\Sigma_g^-)(g_1/g_2)\exp(-E_e/RT), \quad (8.24)$$

где  $c$  — концентрации разных форм кислорода;  $g_1/g_2$  — отношение статистических весов для синглетного и триплетного состояний, равное 2/3;  $E_e$  — энергия образования формы  ${}^1\Delta_g$ . После адсорбции же  $O_2$  на цеолитах Cs—ZSM-5 и CaCs/ZSM-5 была обнаружена генерация резко неравновесных количеств синглетного кислорода  ${}^1\Delta_g$  (на 9–10 порядков выше равновесного). Наблюдавшееся явление было объяснено сильными электростатическими полями вблизи катионных дефектов в каналах цеолита. В таких полях вырождение  $\pi$ -орбиталей снимается и синглетное состояние адсорбированной молекулы кислорода может оказаться энергетически более выгодным. В этом случае термодесорбция  $O_2$  в основном состоянии  ${}^3\Sigma_g^-$  будет затруднена, так как реакция  $({}^1\Delta_g O_2)_{\text{адс}} \rightarrow ({}^3\Sigma_g^- O_2)_{\text{газ}}$  запрещена по спину, а более эндотермическая десорбция синглетного кислорода  $({}^1\Delta_g O_2)_{\text{адс}} \rightarrow ({}^1\Delta_g O_2)_{\text{газ}}$  таких запретов не имеет.

Было обнаружено также исчезновение синглетного кислорода при пуске его на цеолит Cs—ZSM-5 с адсорбированным пропиленом. Это указывает на возможность участия кислорода  ${}^1\Delta_g$  в реакции окисления пропилена.

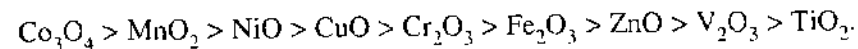
## 8.6. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ

### Окисление водорода

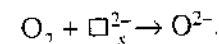
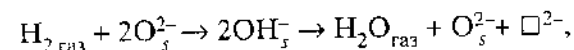


Каталитическое окисление водорода на платине было открыто одним из первых среди гетерогенно-каталитических реакций (И.В. Доберейнер, 1822 г.). Эту реакцию применяют на практике для удаления малых количеств водорода или кислорода из смесей газов.

По данным В.В. Поповского, оксиды металлов 4-го периода располагаются в ряд удельной каталитической активности (т.е. отнесенной к единице поверхности):



Этот ряд в общем соответствует двухпиковой картине изменения активности оксидов в зависимости от числа  $d$ -электронов катиона, описанной в разд. 7.3. Оксиды с конфигурацией катиона  $d^0$  ( $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ),  $d^5$  ( $Fe_2O_3$ ) и  $d^{10}$  ( $ZnO$ ) были менее активны, чем оксиды с промежуточным числом  $d$ -электронов ( $d^3-d^4$  и  $d^7-d^9$ ). Подтверждается и корреляция каталитической активности с энергией связи кислорода. На рис. 8.15 показана зависимость энергии активации окисления водорода на оксидах от энергии связи кислорода. Сходство полученной закономерности с аналогичной зависимостью для изотопного обмена кислорода (см. рис. 8.14) позволяет предположить, что лимитирующей стадией в стадийном окислительно-восстановительном процессе является разрыв связи кислорода с катализатором (вероятно, реакция  $O^{2-} \rightarrow OH$ ).



Образование OH-групп на поверхности наблюдали по ИК-спектрам. Различие каталитических свойств оксидов определяется, в первую очередь, энергией связи кислорода с поверхностью. Энергия взаимодействия водорода с поверхностью имеет много меньшее значение. Энергия активации окисления водорода должна изменяться в соответствии с соотношением  $E = E_0 + \alpha Q$ , где  $Q$  — энергия связи кислорода с катализатором ( $D_{O-1}$ ).

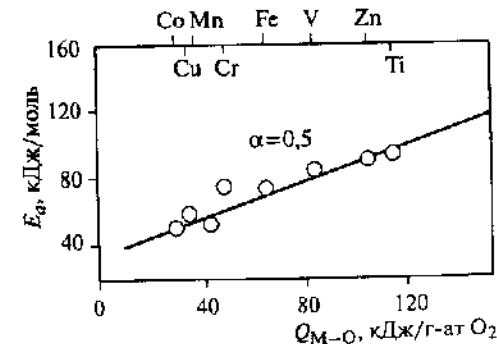


Рис. 8.15. Зависимость энергии активации окисления водорода от энергии связи кислорода на поверхности оксидов металлов 4-го периода



Судя по рис. 8.15, величина  $\alpha$  равна 0.5. Кинетика окисления  $H_2$  в большинстве случаев отвечает первому порядку по водороду и нулевому по кислороду.

$$r = k p_{H_2}$$

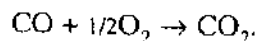
При повышенной температуре скорости каталитической реакции и восстановления катализатора водородом совпадают, но при снижении температуры на многих катализаторах скорость каталитической реакции начинает превышать скорость восстановления. Тогда реакция от стадийного механизма с попеременным восстановлением и реокислением оксида переходит к ассоциативному механизму.

В смешанных оксидах каталитическая активность в окислении  $H_2$ , как правило, неаддитивна и отвечает активности того оксида, который в условиях катализа подвергается восстановлению и реокислению. В шпинелях большее значение имеют трехзарядные катионы в октаэдрической координации. В серии ферритов Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn каталитические активности изменяются мало (в интервале 1–1.5 порядка) и близки к активности  $Fe_3O_4$ . В ряду хромитов различия в активности больше, но в среднем они не очень отличаются от активности  $Cr_2O_3$ . Активность сложных оксидов также соответствует отмеченной закономерности по связи каталитической активности с энергией связи кислород–катализатор.

В разбавленных твердых растворах  $Cu_xMg_{1-x}O$ ,  $Co_xMg_{1-x}O$  каталитическая активность, рассчитанная на один ион переходного металла, растет с ростом  $x$ , а энергия активации реакции уменьшается: например, для  $Cu_xMg_{1-x}O$  – от 95 кДж/моль для образца  $x = 1$  до 66 кДж/моль для образца  $x = 20$ . Это указывает на роль кластерообразования в возникновении активных центров типа  $M---O---M$ .

В работах Г. Эртля с помощью туннельной микроскопии удалось проследить стадии окисления  $H_2$  на Pt. Водород и кислород адсорбируются в виде атомов и образуют далее OH-группы. Последние возникают также при реакции  $O + H_2O$ . Малые островки OH-групп концентрируются с образованием кольца, которое расширяется при движении внутрь поверхности, покрытой кислородом. Продукт реакции ( $H_2O$ ) аккумулируется позади фронта реакции. Общая картина оказалась значительно более сложной, чем думали раньше.

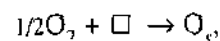
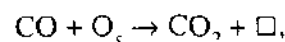
#### Окисление оксида углерода



Практическое значение окисления CO до  $CO_2$  определяется высокой токсичностью CO и необходимостью очистки от CO выхлопных газов двига-

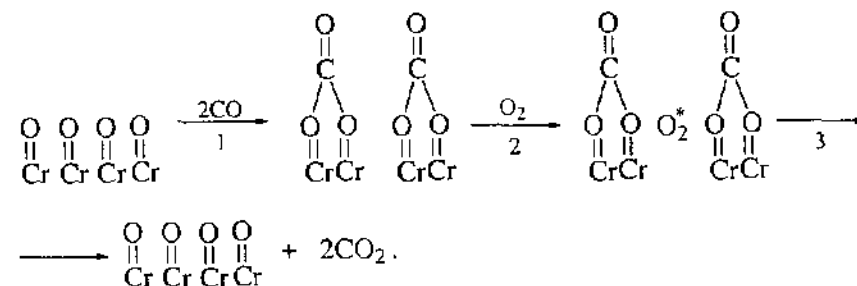
телей внутреннего сгорания (см. об этом в разд. 8.11) и выбросов промышленности. В противогарах для окисления CO использовали патроны с гокалитом – комбинацией  $MnO_2$  (60%) и  $CuO$  (40%), позволяющей окислять CO даже при минусовых температурах, но весьма чувствительной к перегревам. Их широкому применению препятствовала чувствительность к парам воды. Для удаления примесей CO из различных газов путем окисления используют  $CuO/Al_2O_3$ , катализаторы на основе  $CuCr_2O_4$ , некоторые манганиты и ферриты.

Закономерности изменения каталитической активности в окислении CO похожи на соответствующие закономерности для окисления  $H_2$ . В ряду оксидов переходных металлов наблюдается такая же, как в окислении  $H_2$ , двухпиковая зависимость (см. рис. 7.14), причем особенно высокой активностью обладают оксиды  $MnO_2$  и  $Co_3O_4$ . Соблюдается и корреляция с энергией связи кислорода: каталитическая активность оксида тем выше, чем ниже энергия связи кислорода с поверхностью катализатора. При повышенных температурах окисление CO протекает по стадийному механизму:

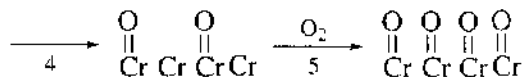


причем скорость реакции совпадает со скоростью восстановления катализатора. При низких температурах реакция протекает по ассоциативному механизму.

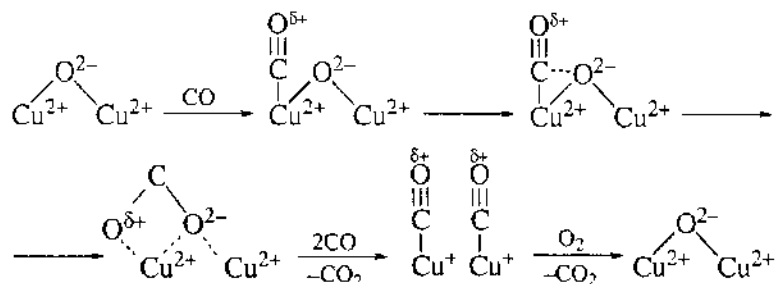
Благодаря высоким коэффициентам экстинкции молекулы CO и комплексов CO на поверхности, образующихся с участием CO, каталитическое окисление CO удобно изучать методом ИК-спектроскопии. На оксидах  $Cr_2O_3$ , ZnO, CuO и других при низкой температуре возникают карбонатные комплексы (см. разд. 6.2). На  $Cr_2O_3$  при низкой температуре получают поверхностные бидентатные карбонаты. При 150 °C скорость их разложения с образованием  $CO_2$  достаточно велика. Однако в потоке  $CO + O_2$  скорость разложения карбонатов на два порядка больше, чем в отсутствие  $CO_2$ . На этом основании был предложен ассоциативный механизм окисления CO.



Здесь  $O_2^*$  – некая активированная форма кислорода. По данным ЭПР, на  $CuO$  в разложении карбоната может участвовать ион-радикал  $O_2^-$ . Выше  $300^\circ C$  на поверхности  $Cr_2O_3$  в ИК-спектре практически не наблюдается полос карбонатных групп. После стадии 2 образовавшийся карбонат быстро разлагается и осуществляется стадийный механизм (стадии реокисления 4 и 5):



Переход от ассоциативного механизма к диссоциативному при  $300^\circ C$  происходит за счет увеличения реакционной способности решеточного кислорода. В этом случае окисление  $CO$  может протекать и без участия кислорода из газовой фазы. На поверхности  $CuO$  в ИК-спектрах обнаружены как карбонильные, так и карбонатные структуры. Структуры  $Cu^+-CO$  наблюдаются лишь при отрицательных температурах. Далее происходит их быстрое окисление:



В присутствии  $O_2$ , по одним данным, поверхностные карбонаты разлагаются по механизму вытеснения (возможно, ассоциативного замещения). Суммарная скорость образования  $CO_2$  при разложении всех карбонатов близка к скорости окисления  $CO$  на  $CuO$ , что доказывает протекание реакции через карбонаты. По другим данным, поверхностные карбонаты на некоторых оксидах (например, на  $CuO-Co_3O_4$ ) являются тупиковыми формами.

Изучение каталитической активности разбавленных твердых растворов  $Co_xMg_{1-x}O$  в окислении  $CO$  и сопоставление с ИК-спектрами адсорбированного  $CO$  показало наличие разных форм  $CO$  на поверхности в условиях катализа. На рис. 8.16 прямая 1 соответствует энергии активации окисления изолированной группы  $CO$  на поверхности ( $1875\text{ см}^{-1}$ ) – форма 1; величина

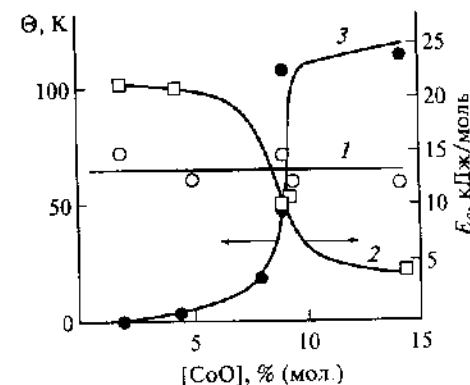


Рис. 8.16. Зависимость энергии активации окисления поверхностных форм  $CO$  на  $Co_xMg_{1-x}O$  (1, 2) и константы Вейсса (3) от концентрации  $CoO$

1 – для формы 1 (полоса  $1875\text{ см}^{-1}$ ), 2 – для формы 2 (полоса  $1965\text{ см}^{-1}$ )

$E_a$  для окисления этой группы не изменяется с изменением концентрации ионов  $Co^{2+}$  в твердом растворе. Кривая 2 характеризует окисление  $CO$ , адсорбированного на кластерах с взаимодействующими ионами кобальта:  $Co-O-Co$  (форма 2). В этом случае энергия активации уменьшается с ростом  $x$ , а каталитическая активность в расчете на один ион  $Co^{2+}$  растет. Внутри кластера, по-видимому, облегчено одновременное взаимодействие молекул  $CO$  и  $O_2$  с поверхностью. Кривая 3 показывает изменение магнитной константы Вейсса (см. разд. 7.2), характеризующей межионное взаимодействие.

Окислительно-восстановительные каталитические процессы легче протекают на кластерах из нескольких атомов переходных металлов, чем на изолированных атомах, потому что:

- 1) окислительному процессу способствует многоточечная адсорбция;
- 2) для окислительно-восстановительной реакции необходим перенос нескольких электронов в элементарном акте, что легче осуществляется при взаимодействии с несколькими атомами переменной валентности;
- 3) в кластере образуется большое число электронных уровней с небольшими энергетическими расстояниями, поэтому больше вероятность найти уровни с энергией, необходимой для осуществления каталитического акта.

По этой же причине металлы в окислении активнее оксидов.

Примером реакции на крайне разбавленных твердых растворах является окисление  $CO$  на  $BaTiO_3$  с естественной примесью  $0.01\%$   $Mn$ . Методом ЭПР было доказано, что ионы  $Mn$  находятся в объеме  $BaTiO_3$ , а не на поверхности. Они и являются активными центрами реакции. При взаимодействии с  $CO$  в спектрах ЭПР регистрируется появление эквивалентного количества ионов  $Mn^{2+}$  (рис. 8.17), а при адсорбции  $O_2$  эквивалентное количество ионов  $Mn^{2+}$  исчезает (см. рис. 8.13). Реакция протекает

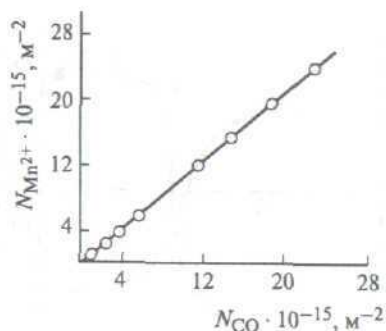
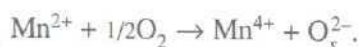
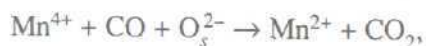


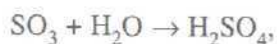
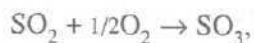
Рис. 8.17. Зависимость числа молекул CO, адсорбированных на BaTiO<sub>3</sub>, от числа появившихся при адсорбции примесных ионов Mn<sup>2+</sup> при 150 °C

по окислительно-восстановительному механизму.

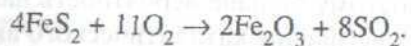


В стационарном режиме устанавливалась постоянная и довольно низкая концентрация Mn<sup>2+</sup>. Реакция протекала преимущественно на окисленном катализаторе. Скорость реокисления марганца была почти на 2 порядка больше скорости восстановления.

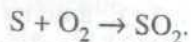
**Окисление сернистого газа и получение серной кислоты.** Окисление диоксида серы SO<sub>2</sub> до SO<sub>3</sub> является важнейшим процессом, лежащим в основе производства серной кислоты:



и одним из старейших каталитических процессов. В 1987 г. мировое производство серной кислоты достигло 152 млн т. Основную часть серной кислоты используют для приготовления удобрений. В качестве сырья для производства SO<sub>2</sub> применяли серосодержащие руды, обычно пирит FeS<sub>2</sub>.



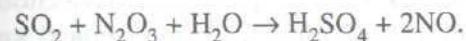
В последнее время на большинстве заводов перешли к сжиганию элементарной серы:



В XVIII и XIX вв. серную кислоту получали камерным способом, в котором для окисления SO<sub>2</sub> использовали гомогенные катализаторы – оксиды азота, растворенные в жидкой фазе. В разд. 1.2 упомянуты работы М. Кле-

мана и Х. Дезорма, доказавших в 1793 г. промежуточное взаимодействие оксидов азота с реагентами. Реакцию проводили в громоздких камерах, обшитых листовым свинцом. Главный недостаток камерного метода – получение продукта с относительно невысокой концентрацией [обычно не выше 77–78% (мас.) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>].

Камерный метод получения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в начале XX в. был заменен башенным, или нитрозным, в котором SO<sub>2</sub> перерабатывают в 7–8 футерованных башнях с керамической насадкой. Газ SO<sub>2</sub>, поступающий в башни, обрабатывают нитрозой – серной кислотой, в которой растворены оксиды азота. SO<sub>2</sub> поглощается нитрозой, а затем окисляется:



Образующийся NO плохо растворяется в нитрозе и выделяется из нее, а затем частично окисляется кислородом в газовой фазе до NO<sub>2</sub>. Смесь NO и NO<sub>2</sub> вновь поглощается серной кислотой и т.д. Достоинства нитрозного способа – низкая себестоимость и возможность 100%-й переработки SO<sub>2</sub>, однако, как и в камерном методе, этим методом нельзя получить концентрированную серную кислоту. Промышленность в конце XIX в. потребовала концентрированную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, необходимую для сульфирования органических соединений в производстве красителей.

Еще в 1831 г. П. Филлипс взял патент на использование платины в качестве катализатора окисления SO<sub>2</sub>. В начале XX в. возник промышленный контактный метод получения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на платиновых катализаторах. К сожалению, платиновые катализаторы были дорогими и к тому же чувствительными к отравлению небольшими количествами примесей, особенно мышьяка, в сернистом газе. В 1914 г. фирма BASF в Германии разработала новый катализатор на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а в 1927 г. началось промышленное применение ванадиевых катализаторов. В дальнейшем они вытеснили платину.

В СССР в 1929 г. Н.Ф. Юшкевич в МХТИ им. Д.И. Менделеева разработал кальциево-ванадиевый и бариево-ванадиевый катализаторы. Начиная с 1938 г. разрабатывали и длительное время использовали катализатор БАВ (бариево-алюминиево-ванадиевый), созданный Г.К. Боресковым и другими. До прокаливания он имеет состав V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·12SiO<sub>2</sub>·0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2K<sub>2</sub>O·3BaO·2KCl. Позднее в СССР применяли сульфо-ванадиевый катализатор (СВД) состава V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·4.2K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·0.38P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·0.75ZrO<sub>2</sub>.

Реакция SO<sub>2</sub> + 1/2O<sub>2</sub> ⇌ SO<sub>3</sub> сильноэкзотермична и обратима; ΔH<sub>298</sub> = –96.8 кДж/моль; ΔG<sub>298</sub> = –142.2 кДж/моль. Обратимость препятствует повышению температуры при катализе выше 400–500 °C, так как при этом снижается равновесная конверсия SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>. При низких же температурах катализатор не работает. Обычно применяют 420 °C.

Схема получения  $H_2SO_4$  контактным методом изображена на рис. 8.18. Контактный газ с избытком кислорода (содержание  $SO_2$  от 4 до 11.2%; низкий процент – при сжигании колчедана, высокий – при сжигании серы) в теплообменниках подогревают до  $420^\circ C$  газами после первой ступени контактирования. На первой ступени  $SO_2$  окисляется на 94–96% до  $SO_3$  и поступает в абсорберы, где  $SO_3$  поглощается олеумом или моногидратом  $H_2SO_4$ . Применение нескольких слоев в контактном аппарате с промежуточным охлаждением способствует сдвигу равновесия в благоприятную сторону. Далее газ, содержащий 0.5%  $SO_3$ , подогревается и поступает на вторую ступень катализа, где происходит доокисление на одном-трех слоях катализатора. Степень превращения  $SO_2$  до  $SO_3$  при контактном способе достигает 99.7%. Содержание  $H_2SO_4$  в готовой контактной серной кислоте составляет 92.5–98%, а в олеуме (в пересчете на  $H_2SO_4$ ) – 104–114%. Реактор производительностью 1000 т кислоты в сутки содержит от 150 до 200 м<sup>3</sup> катализатора.

Каталитическая активность чистого  $V_2O_5$  мала, но она резко возрастает при добавлении небольших количеств оксидов:  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Rb_2O$ ,

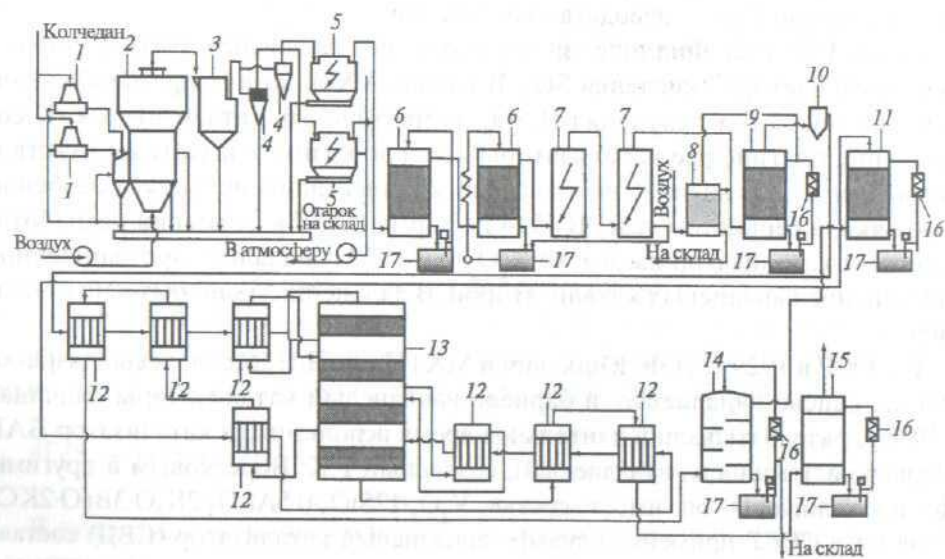


Рис. 8.18. Схема производства серной кислоты из колчедана

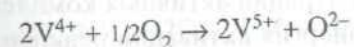
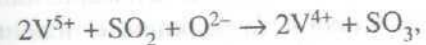
1 – тарельчатый питатель, 2 – печь, 3 – котел-утилизатор, 4 – циклоны, 5 – электрофильтры, 6 – промывные башни, 7 – мокрые электрофильтры, 8 – отдувочная башня, 9 – сушильная башня, 10 – брызгоуловитель, 11 – первый моногидратный абсорбер, 12 – теплообменники, 13 – контактный аппарат, 14 – олеумный абсорбер, 15 – второй моногидратный абсорбер, 16 – холодильники, 17 – сборники

$Cs_2O$ . Применение двух щелочных промоторов – легкого ( $Li_2O$ ) и тяжелого ( $Cs_2O$ ) – приводит к дальнейшему росту активности. Важной особенностью этих катализаторов является то, что активный компонент в условиях реакции находится в жидком состоянии на поверхности носителя. Состав активного катализатора  $(V_2O_5 \cdot nK_2O + Na_2O) \cdot mSO_3$ , где  $n$  лежит между 2 и 4, а  $m$  зависит от условий проведения реакции и близок к 3. В качестве носителя применяют пористый  $SiO_2$ , иногда с примесью  $Al_2O_3$ , а также  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и др. Количество  $SiO_2$  в катализаторе – 60–75%. Под воздействием реакционной смеси образуется пиросульфат калия  $K_2S_2O_7$  (т. пл.  $415^\circ C$ ), взаимодействующий далее с сульфованадатом калия. В указанном интервале соотношения  $K_2O:V_2O_5$  температуры плавления образующихся соединений лежат между  $352$  и  $380^\circ C$ . Ниже  $415^\circ C$  каталитическая активность резко падает за счет кристаллизации ряда соединений из расплава.

В промотированных ванадиевых катализаторах температура плавления снижается в ряду щелочных добавок от  $Li$  к  $Cs$ . В этом же направлении возрастает каталитическая активность и уменьшается степень восстановления ванадия. Пористая структура носителя должна способствовать достаточному развитию поверхности расплавленного компонента, но поры не должны быть слишком узкими, иначе они могут полностью заполниться активным компонентом, исключая его контакт с реагентами.

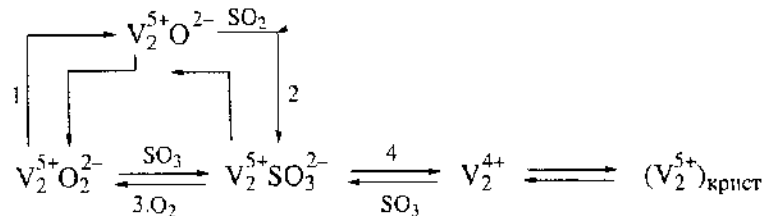
Ванадиевый катализатор прочен и устойчив. Он может работать до 19 лет даже при высоких температурах (до  $600^\circ C$ ) в первых слоях реактора. Катализатор применяют в виде таблеток разной формы и колец Рашига размером от 4 до 12 мм. Перегрев до  $700^\circ C$  приводит к дезактивации. При этом цвет катализатора становится вместо желтого коричневым или черным. Соединения  $As$ ,  $Se$ ,  $Pb$  меньше отравляют ванадиевый катализатор, чем платиновый, но очистка необходима из-за нежелательности их присутствия в  $H_2SO_4$ .

Раздельное исследование стадий восстановления и окисления ванадия

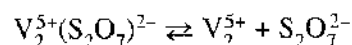


с контролем концентрации  $V^{4+}$  по интенсивности сигнала ЭПР показало, что скорости этих стадий много ниже скорости каталитической реакции. Дальнейшими исследованиями с помощью различных физических методов (ЯМР, ЭПР и др.) в работе Б.С. Бальжинимаева и других было показано, что активный компонент ванадиевого серноокислотного катализатора представляет собой биядерный комплекс  $V_2^{5+}$ , имеющий октаэдрическую координацию ванадия. Лигандное окружение ванадию создают сульфатные и

пиросульфатные анионы. Катионы щелочных металлов находятся во внешней координационной сфере или в расплаве. Процесс окисления  $\text{SO}_2$  протекает непосредственно во внутренней координационной сфере комплекса без изменения валентного состояния ванадия по следующей схеме:

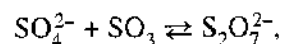


Каталитический цикл осуществляется в стадиях 1–3. Под  $\text{V}_2^{5+}$  подразумевают димерный координационно ненасыщенный комплекс, образующийся в результате отщепления иона пиросульфата



Такие координационно ненасыщенные комплексы ванадия способны присоединять и активировать молекулы реагентов. Следовательно, для повышения активности катализатора следует увеличить в нем долю ненасыщенных комплексов, снизив концентрацию ионов  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Вследствие высокой растворимости  $\text{SO}_3$  в расплаве увеличение давления  $\text{SO}_3$  приводит к росту концентрации  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  в соответствии с равновесием



т.е. к уменьшению количества активных координационно ненасыщенных комплексов ванадия  $\text{V}_2^{5+}$ , а следовательно, и скорости реакции. Снижение температуры также вызывает снижение концентрации активных комплексов. При повышенных давлениях возрастает энергия активации реакции и снижается порядок реакции по общему давлению. При снижении давления  $\text{SO}_2$  возрастает доля активных комплексов  $\text{V}_2^{5+}$ , но одновременно усиливается роль побочного процесса – стадии 4 схемы: в результате внутримолекулярного окисления сульфитного лиганда пентавалентным ванадием образуется  $\text{V}_2^{4+}$ , который может переходить в неактивную кристаллическую фазу, что снижает активность.

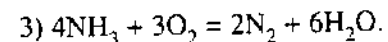
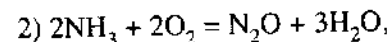
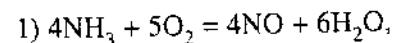
Таким образом, на активность катализатора одновременно влияют два параметра: 1) число активных, т.е. координационно ненасыщенных комп-

лексов  $\text{V}_2^{5+}$  и 2) доля  $\text{V}_2^{4+}$  в неактивной кристаллической фазе. Щелочные металлы регулируют структуру лигандного окружения в комплексе. Замена K на Na уменьшает содержание  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  в расплаве. В результате возрастает скорость лимитирующей стадии реакции – взаимодействия сульфитных комплексов  $\text{V}_2^{5+}\text{SO}_3^{2-}$  с кислородом (стадия 3). Порядок реакции по кислороду снижается от первого к нулевому и лимитирующей стадией становится образование сульфитных комплексов (стадия 2). Распад сульфитного комплекса под действием кислорода приводит к продукту реакции  $\text{SO}_3$ .

Кинетические уравнения окисления  $\text{SO}_2$ , полученные разными авторами, различаются. Общим для них является первый порядок по давлению  $\text{O}_2$ . Зависимость от  $p_{\text{SO}_2}$  различается в зависимости от условий реакции. Часто встречается зависимость от  $p_{\text{SO}_2}$  в знаменателе. При температуре ниже  $450^\circ\text{C}$  энергия активации реакции равна  $85\text{ кДж/моль}$ . При температуре выше  $480^\circ\text{C}$  скорость реакции мало изменяется с ростом температуры.

В последнее время выяснилась необходимость строительства сернокислотных заводов на базе отходящих газов цветной металлургии после обжига сульфидных руд Zn, Pb, Cu. Поскольку в металлургии переходят при обжиге с воздуха на кислород, получаются газы, содержащие 50–70% и даже до 80%  $\text{SO}_2$ . При окислении такого газа развиваются высокие температуры (до  $750^\circ\text{C}$ ). При этой температуре ванадиевый катализатор необратимо портится. Исследования показали, что активным и стабильным катализатором в этих условиях является  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ . Выше  $600^\circ\text{C}$  на этом катализаторе происходит равновесная конверсия  $\text{SO}_2$  (она здесь ниже, чем в обычном процессе).

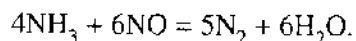
**Окисление аммиака и получение азотной кислоты.** В отличие от рассмотренных процессов окисления простых молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ , в каталитическом окислении  $\text{NH}_3$  стоит вопрос не только об активности, но и о селективности. Молекула  $\text{NH}_3$  окисляется по нескольким направлениям:



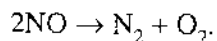
Первая реакция является основой важнейшего промышленного процесса получения азотной кислоты. Вторая реакция протекает на оксидах переходных металлов, но в промышленности  $\text{N}_2\text{O}$  получают некаталитическим способом – разложением  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Третья реакция, которую можно отнести к парциальному окислению аммиака, важна в процессах очистки газов от аммиака.

В 1839 г. Р. Кюльман запатентовал платиновый катализатор окисления аммиака до NO. В начале XX в. В. Оствальд изучил эту реакцию в масштабе пилотной установки, а в 1906 г. в Германии был построен первый завод по производству азотной кислоты. Несколько позднее в качестве катализатора были использованы платиновые сетки, которые и до сих пор являются основным катализатором окисления  $\text{NH}_3$  в NO. В настоящее время в мире производится ~30 млн т/год азотной кислоты. Около 80% получаемой  $\text{HNO}_3$  идет на производство минеральных удобрений, остальная кислота расходуется на получение взрывчатых веществ и в качестве окислителя различных химических соединений.

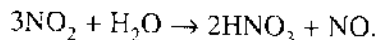
В производстве азотной кислоты смесь аммиака и воздуха пропускают через слой катализатора – тонких сеток из платиновых сплавов под давлением от атмосферного до 0,9 МПа. Стехиометрия реакции 1 соответствует содержанию  $\text{NH}_3$  в смеси 14,2%, однако его взрывоопасная концентрация при давлении 0,8 МПа составляет 12,4% (мол.), а при 0,1 МПа – несколько выше. Поэтому концентрацию  $\text{NH}_3$  в установках высокого давления обычно поддерживают не выше 11%, а в установках атмосферного давления – 13,5%. Чтобы реакция началась, необходимо нагреть катализатор до такой температуры, после которой она станет самоподдерживающейся. Стационарная температура много выше температуры зажигания. Повышение давления увеличивает скорость переноса  $\text{NH}_3$  и  $\text{O}_2$  к поверхности сетки, что позволяет уменьшить размеры реактора и количество катализатора. Однако при этом селективность реакции несколько снижается, а потери платины возрастают. При атмосферном давлении оптимальная температура платиновых сеток составляет 810–850 °С, а при давлении 0,8 МПа – 920–940 °С. При атмосферном давлении выход NO равен 97–98%, а при 0,8 МПа – ~95%. Остальной аммиак расходуется на образование  $\text{N}_2$  по реакции



При малых скоростях потока некоторая часть NO подвергается каталитическому разложению:



На выходе из реактора газовая смесь быстро охлаждается на последних по ходу платиновых сетках, лежащих на керамической основе, в свою очередь помещенной над теплообменником. В охлажденной смеси NO под давлением от 0,5 до 0,9 МПа гомогенно окисляется до  $\text{NO}_2$ . Далее  $\text{NO}_2$  поглощается водой, при этом происходит его окисление и образование  $\text{HNO}_3$ :



Концентрация полученной  $\text{HNO}_3$  – 50–70%. Чтобы получить 100%-ю азотную кислоту,  $\text{NO}_2$  ожигают, а затем в автоклаве превращают в  $\text{HNO}_3$  в присутствии  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В каталитическом реакторе пакет платиновых сеток (обычно с добавкой Rh) зажат между фланцами. Площадь сетки, не занятой проволокой, составляет 50–60% от площади сечения. Стандартную сетку изготавливают из проволоки диаметром 0,075 мм, она содержит 31,5 ячеек (проволочек) на 1 см. Над катализатором имеется длинная конусообразная секция для создания однородного потока газа. Катализаторный слой содержит до 40 сеток, однако реакция практически полностью протекает на первых двух-трех сетках. Остальные сетки обеспечивают более полное превращение, особенно в случае дезактивации первых сеток, а также более однородное распределение тепловыделения и потока.

Катализатор не сразу достигает высокой активности, но активируется в течение нескольких дней. В результате протекания реакции поверхность платины из-за каталитической коррозии перестраивается и из гладкой превращается в шероховатую (рис. 8.19). Эта перестройка продолжается дальше и приводит к необратимым потерям платины. Наблюдение за поверхностью сетки в условиях реакции, которое можно осуществить через специальные окна, показывает, что на поверхности образуются очень яркие и подвижные точки. В них, очевидно, и происходит разрушение платины. В основном потери связаны с окислением Pt в  $\text{PtO}_2$ ; они возрастают с ростом температуры и потока газа. При 900–950 °С и 0,8 МПа теряется 250–400 мг катализатора на 1 т 100%-й  $\text{HNO}_3$ . Часть платины осаждается на стенках коммуникаций после реактора и может быть собрана и подвергнута регенерации (до 55–70% Pt).

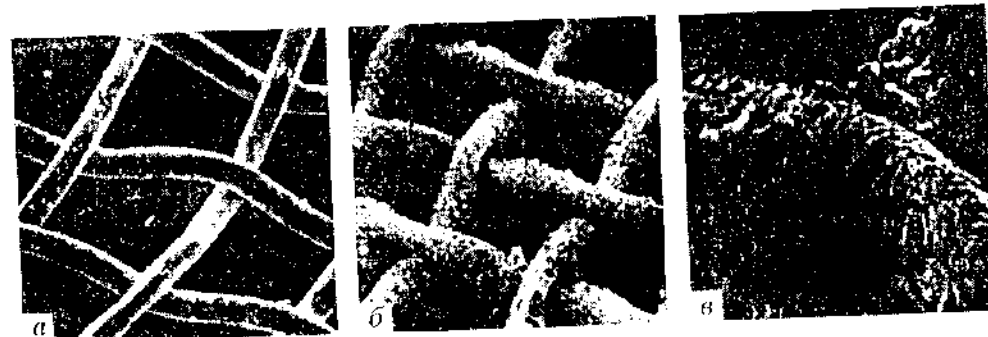


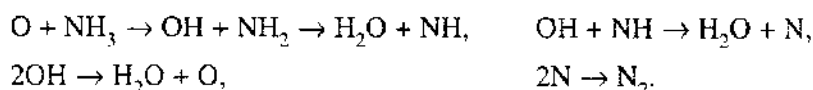
Рис. 8.19. Электронно-микроскопическое изображение катализатора окисления аммиака (90% Pt–10% Rh)

*a* – новая сетка, *б* – та же сетка после половинного срока работы в качестве катализатора получения  $\text{HNO}_3$ , *в* – увеличенное изображение пересечения двух проволок

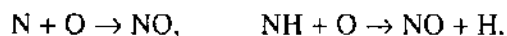
Потери платины снижаются, а конверсия возрастает при добавлении к Pt нескольких (до 5–10) процентов родия, но родий дорог. Иногда применяют Pd или сплав 90% Pt + 5% Rh + 5% Pd. В процессе работы поверхность Pt–Rh-катализатора обогащается родием, в том числе оксидом  $RhO_2$ , который менее летуч, чем  $PtO_2$ .

Для уменьшения стоимости катализатора проводили работы по замене платины оксидами переходных металлов. Основное и трудно удовлетворяемое требование к ним – наряду с активностью сохранить устойчивость катализатора при высоких температурах окислительного процесса. Наибольших успехов удалось добиться с применением оксидов Fe с добавками оксидов Mn и V и оксидов Co с добавками оксидов Fe и Cr. Например, смесь оксидов Fe и Mn может катализировать окисление аммиака в течение многих тысяч часов. Удельная поверхность при этом уменьшается от 10 до 0.5–0.8 м<sup>2</sup>/г. Активной фазой является шпинель  $FeMn_2O_4$ . В настоящее время оксидные катализаторы окисления аммиака применяют в промышленности в виде дополнительного слоя за платиновыми сетками. Температуру окисления на оксидных катализаторах удается снизить до 700–800 °С.

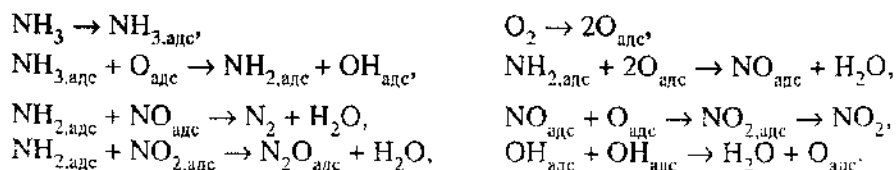
Окисление аммиака – сложный высокотемпературный процесс, в котором возможны и гетерогенно-гомогенные реакции (см. о них в разд. 11.5). Исследование механизма реакции пока проводили при низкой температуре. Например, на поверхности Pt(111) по спектральным данным обнаружили стабильные частицы O, N, OH, NH и  $NH_2$ . С их участием протекают такие реакции:



При высокой температуре диссоциация  $O_2$  приводит к образованию «горячих» атомов O, которые затем образуют NO по реакциям



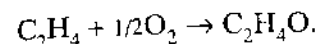
По эмиссионным фурье-ИК-спектрам в условиях реакции при 300–400 °С на поверхности Pt, Cu, Ag, Au, Fe были обнаружены различные частицы. Это позволило предложить следующие элементарные стадии окисления  $NH_3$ :



На оксидных катализаторах ( $MoO_3$ ,  $Cr_2O_3$ , ZnO) в условиях катализа был обнаружен также  $NH_4^+$ , который, по-видимому, участвует в реакции.

## 8.7. ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

### Окисление этилена в этиленоксид



Этиленоксид, или оксид этилена,  $C_2H_4O$  – важнейший продукт органического синтеза. Этиленоксид применяют для производства этиленгликоля, эфиров гликолей, галогенгидринов, этаноламинов, неионогенных ПАВ и др. Длительное время этиленоксид получали дегидрохлорированием этиленхлоргидрина. Прямое каталитическое окисление этилена в этиленоксид (эпоксидирование) началось с 1937 г., когда фирма «Юнион Карбайд» (США) применила серебряный катализатор для окисления  $C_2H_4$  воздухом. Серебряный катализатор оказался уникальным и лучшего пока не найдено. В настоящее время мировое производство этиленоксида превышает 12 млн т/год, что составляет 40–50% общего производства продуктов парциального окисления.

В промышленных условиях окисление этилена в этиленоксид осуществляют в трубчатых реакторах с неподвижным слоем. Окисление  $C_2H_4$  воздухом проводят при 240–270 °С и 1–2 МПа, время контакта ~1 с. Реактор имеет трубки с катализатором диаметром 21–27 мм и длиной слоя 4–6 м. Исходная газовая смесь содержит ~4–5% (об.)  $C_2H_4$ , до 5–8% (об.)  $CO_2$ , остальное – азот. Из-за малой конверсии этилена (до 25–30%) основное количество газовой смеси после выделения этиленоксида водой возвращается в цикл, но ~20–25% газовой смеси приходится выводить из цикла из-за большого поступления инертного азота из воздуха. Эту газовую смесь, содержащую 2.5–3%  $C_2H_4$ , направляют во второй реактор для более полного использования  $C_2H_4$  и после выделения этиленоксида и затем глубокого окисления этилена (на Pt или оксидных катализаторах) выбрасывают в атмосферу.

Для повышения эффективности, увеличения скорости и производительности дорогостоящего серебряного катализатора в современных производствах используют в качестве окислителя кислород. В этом случае содержание  $C_2H_4$  находится выше верхнего предела воспламенения – обычно 15–30%,  $O_2$  – 6–8%, остальное – азот или метан. Использование метана в качестве инертной добавки позволяет повысить взрывобезопасное содержание кислорода. Процесс осуществляют при 230–250 °С, 1.2–3 МПа, времени контакта ~0.5 с. Реактор имеет несколько тысяч трубок диаметром 25–37 мм и длиной слоя 7–10 м. Мощность современных трубчатых реакторов достигает 50–70 тыс. т/год и более. За счет малого поступления инертных газов в цикл нет необходимости выводить из систем значительные количества газовой смеси при условии выделения этилена водой и отдельно

CO<sub>2</sub> раствором поташа. Это позволяет отказаться от второй стадии, упростить аппаратуру и снизить расход этилена. Скорость реакции и производительность катализатора при использовании чистого O<sub>2</sub> примерно в 2 раза выше, чем при использовании воздуха.

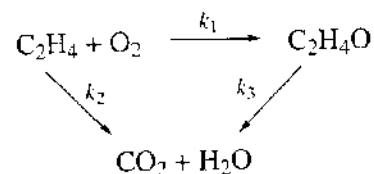
В промышленном катализаторе серебро наносят в количестве 10–15% на α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд) в виде шариков или колец Рашига, иногда – на другие носители: SiC, SiO<sub>2</sub> с малой удельной поверхностью (менее 1 м<sup>2</sup>/г), для того чтобы избежать доокисления C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O в порах при диффузионном режиме. Имеет значение и тот факт, что корунд инертен и не содержит кислотных центров. По данным электронной микроскопии, серебро существует в виде сферических частичек, оставляя большую часть поверхности непокрытой.

Промоторами серебряных катализаторов селективного окисления C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O являются соединения хлора, например C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (несколько млн<sup>-1</sup>), добавляемые в газовую смесь. При этом общая активность снижается, но активность глубокого окисления снижается сильнее, чем активность парциального. Изучение состояния активной поверхности катализаторов после модифицирования соединениями хлора с помощью различных физических методов (например, измерение работы выхода φ) показало, что при этом на поверхности образуются ионы Ag<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. При введении на поверхность соединений селена или фосфора образуются ионы SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> или PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Это снижает общее количество кислорода на поверхности, определяющее главным образом глубокое окисление.

В качестве промоторов используют также соли Cs, Ba и Ca. Они оказывают действие, противоположное действию C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, т.е. увеличивают конверсию и снижают селективность.

Применение промоторов позволило значительно увеличить селективность катализатора. На чистых монокристаллах серебра селективность равна всего 40%. В первоначальном производстве селективность окисления C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O составляла 60–65%, в настоящее время, благодаря промоторам фирм «Сохайо», «Юнион Карбайд» и других, ее удалось поднять до 90%. Большой рост селективности (до 95–97%) наблюдается при нанесении на поверхность Ag соединений щелочных металлов: Li, Na, K, Rb, Cs. Еще лучшее действие оказывают смеси легкого и тяжелого щелочных металлов, например LiCl + CsCl. Для объяснения действия щелочных промоторов привлекают различные модели совместной адсорбции кислорода и оксидов щелочных металлов на поверхности Ag.

Суммарная кинетика окисления C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на серебре отвечает треугольной схеме



Большая часть CO<sub>2</sub> образуется по реакции 2, а не 3, и кинетику можно упростить до параллельной схемы. Согласно Тёмкину, окисление C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в этиленоксид может быть описано следующей кинетической схемой:

1. ZO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> → ZO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O,
2. ZO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> → ZO + CH<sub>3</sub>CHO,
- 2'. CH<sub>3</sub>CHO + 5/2 ZO<sub>2</sub> → 2CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 5Z,
3. Z + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O → ZC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O,
4. Z + O<sub>2</sub> → ZO<sub>2</sub>,
- 4'. 2ZO → ZO<sub>2</sub> + Z,
5. ZO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O → ZO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O,
6. ZO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → ZO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,
7. ZO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> → ZO<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>,
8. ZO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> → ZO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,
9. ZC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O → ZO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

В этой схеме Z означает поверхностный оксид Ag<sub>2</sub>O, а ZO – оксид Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

После применения метода квазистационарных концентраций (см. разд. 3.3) были получены уравнения для селективности по кислороду (доли кислорода, идущего на этиленоксид):

$$S_{\text{O}_2} = r_1 / (r_1 + r_2) = \frac{k_1/k_2}{6 + k_1/k_2} [1 - (k_2/k_1)M(p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}/p_{\text{O}_2})], \quad (8.25)$$

где  $M = 3k_3K_3/k_4$ ,  $K_3$  – константа равновесия стадии 3,

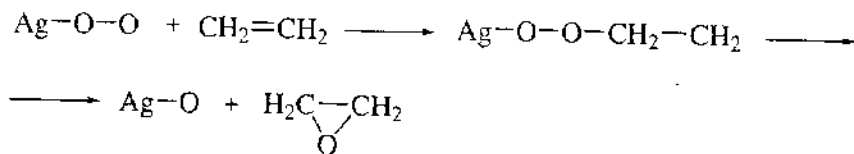
для селективности по этиленоксиду:

$$S_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = 6S_{\text{O}_2} / (1 + 5S_{\text{O}_2}). \quad (8.26)$$

Экспериментально были найдены разные кинетические уравнения, чаще всего с первым порядком по этилену и с дробным по кислороду. Наиболее часто встречающиеся энергии активации получения этиленоксида равны 60–70 кДж/моль, глубокого окисления C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – 80–90 кДж/моль.



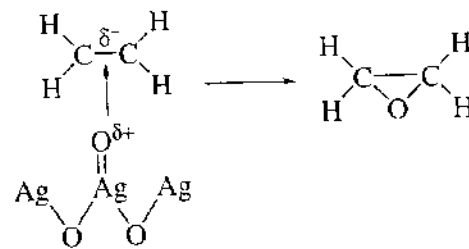
Ключевую роль в парциальном окислении  $C_2H_4$  в  $C_2H_4O$  играет особое состояние поверхностного кислорода. Эксперименты по окислению  $C_2H_4$  при низком давлении на серебре, очищенном в условиях сверхвысокого вакуума, показали, что на чистой поверхности монокристаллов Ag идет только глубокое окисление. Этиленоксид появляется только при заполнении поверхности кислородом  $\theta_{O_2}$  более половины монослоя. Термодинамические данные показывают, что оксид  $Ag_2O$  в условиях катализа неустойчив. Однако с помощью различных электрофизических и спектральных методов были обнаружены поверхностные оксиды  $Ag_2O$ ,  $AgO$ ,  $Ag_2O_3$ ,  $AgO_2$  и подповерхностный кислород. Скорость образования  $C_2H_4O$  выше на  $Ag_2O_3$ . Этот факт, а также факт образования этиленоксида при участии гидропероксидов в гомогенном (свободнорадикальном) жидкофазном окислении были объяснены участием молекулярного  $O_2$  в образовании  $C_2H_4O$ , например:



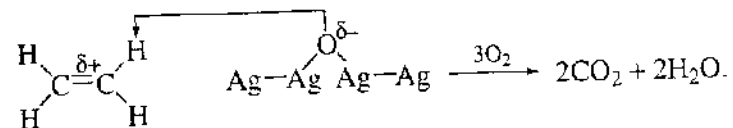
Применение физических методов привело к тому, что теперь предпочтение отдается атомарным формам кислорода. Изучение окисления этилена на порошкообразном серебре методом ТАР-реактора (см. разд. 3.7) показало, что в реакциях парциального и глубокого окисления участвуют, по-видимому, одинаковые поверхностные комплексы этилена, но разный кислород. CO образуется быстрее, чем этиленоксид, в основном за счет взаимодействия с более слабосвязанным кислородом на поверхности. Этиленоксид образуется с участием как атомарного, так и подповерхностного кислорода, который поддерживает зарядовое состояние  $Ag^{n+}$  (возможно  $Ag^{3+}$ ).

Согласно наиболее распространенной схеме Р.А. Ван Сантена, «электрофильный» кислород  $O^{\delta+}$  образует комплекс, служащий предшественником этиленоксида. Такой кислород по свойствам напоминает кислород в  $AgO$ . Оттягиванию электронов с такого кислорода на поверхности способствуют электроотрицательные ионы в подповерхностном слое.

например  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$  и др.



«Нуклеофильный» же кислород  $O^{\delta-}$  образует комплекс, являющийся промежуточным соединением в реакции глубокого окисления



Исследование рамановских спектров в условиях окисления этилена на гранях  $Ag(111)$  и  $Ag(110)$  позволило наблюдать три полосы колебаний  $Ag-O$ , соответствующие  $Ag-O_{адс}$  подповерхностной группе  $-Ag-O-Ag-$  и растворенному кислороду. По мере образования этиленоксида в нестационарном режиме подповерхностный кислород исчезает.

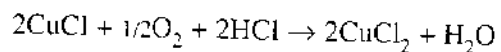
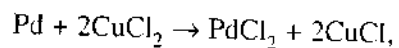
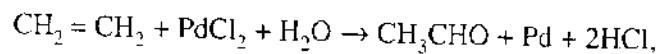
Согласно схеме Ван Сантена, промотирующее влияние хлора можно объяснить двояким образом. С одной стороны, атомы Cl замещают прочноадсорбированный кислород, что подавляет разрыв  $C-H$  связи. С другой стороны, хлор ослабляет прочность связи соадсорбированного кислорода путем оттягивания электронов.

В работе Б.С. Бальжинимаева, использовавшего комплекс физических методов (РФЭС, ЯМР- и ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия) для изучения механизма окисления  $C_2H_4$  на Ag, в общем подтверждена схема Ван Сантена. Уникальные каталитические свойства серебра объяснены его способностью генерировать электрофильный кислород  $O^{\delta+}$ . На поверхности Ag образуется дефектная оксидная фаза с пониженной электронной плотностью. В результате адсорбированный кислород легко переходит в электрофильное состояние  $O^{\delta+}$ , локализованное вблизи дефектов, например вблизи межблочных границ. Катионы серебра в двумерном оксиде необходимы для фиксации этилена на поверхности катализатора, причем энергия связи образующегося  $\pi$ -комплекса

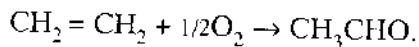
са, с одной стороны, достаточна для снижения электронной плотности на связи С—С, а с другой – не слишком велика для того, чтобы произошла активация связи С—Н. Благодаря высокой подвижности атомов О и Ag в дефракционной фазе происходят непрерывный подвод электрофильного кислорода к адсорбированному этилену и окисление  $C_2H_4$  в  $C_2H_4O$ .

Все попытки найти другой селективный катализатор для селективного окисления этилена в этиленоксид окончились неудачей. Неудачными были и попытки эпоксидирования высших олефинов молекулярным кислородом на серебре. Например, при окислении пропилена на Ag образуются лишь следы пропиленоксида  $C_3H_6O$ .

**Окисление этилена в другие соединения.** Этилен можно селективно окислить также до ацетальдегида и уксусной кислоты. В 1959 г. был создан (США) металлокомплексный каталитический метод окисления  $C_2H_4$  в  $CH_3CHO$  в водном растворе в присутствии солей Cu и Pd



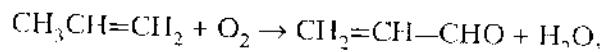
или суммарно



В промышленном «Уокер-процессе» этилен и кислород подают в реактор, в котором находится разбавленный водный раствор, содержащий помимо других ионов ионы  $H_3O^+$ ,  $PdCl_4^{2-}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Cl^-$ . Выход ацетальдегида ~95%.

Было много попыток создать гетерогенный газофазный процесс окисления этилена в ацетальдегид и уксусную кислоту, но до промышленного процесса дело не дошло. Наиболее высоких выходов  $CH_3CHO$  и  $CH_3COOH$  (до 50–60%) удалось добиться, применяя Pd- и Ir-катализаторы, нанесенные на  $\alpha-Al_2O_3$  или SiC при 180–250 °С. На катализаторах Pd- $V_2O_5/\alpha-Al_2O_3$  были получены выходы уксусной кислоты до 74% и ацетальдегида до 69%. Интересно отметить, что другие платиновые металлы – Ru, Rh, Pt – были каталитически малоактивны.

**Окисление олефинов в ненасыщенные альдегиды.** Многотоннажными процессами частичного каталитического окисления являются: окисление пропилена в акролеин



окисление изобутилена в метакролеин



Акролеин применяют для получения акриловой кислоты, акрилонитрила, глицерина, метионина, метакролеин – для получения метакриловой кислоты.

Первый селективный катализатор окисления пропилена в акролеин – оксид меди(I)  $Cu_2O$  – был открыт С. Адамсом в 1948 г. Наиболее существенный скачок в поднятии селективности произошел благодаря созданию в конце 1960-х годов в фирме «Сохайо» (США, Р.К. Грасселли) молибдата висмута  $Bi_2O_3-MoO_3$ , на основе которого были созданы промышленные катализаторы. Чистые  $Bi_2O_3$  и  $MoO_3$  были малоактивны. Дальнейший рост селективности связан с увеличением числа компонентов в катализаторе, основу которого составляет молибдат висмута. На рис. 8.20 представлены результаты работ Института химической физики по повышению выхода акролеина. Если в 1950-х годах на однокомпонентном катализаторе ( $Cu_2O$ ) выход полезного продукта составлял 10–20%, а затем на трехкомпонентном катализаторе ( $Bi-Mo-P$ ) в 1960-х – 45–50%, то на четырехкомпонентном катализаторе ( $Bi-Co-Fe-Mo$ ) в 1970-х годах выход достиг 80–85%, на пятикомпонентном катализаторе ( $Bi-Co-Fe-Mo-K$ ) в 1980-х годах выход приблизился к 90%, а в 1990-х годах на шестикомпонентном катализаторе ( $Bi-Co-Fe-Sb-Mo-K$ ) – к 95%. Аналогичный рост селективности и выхода происходил и для катализатора окисления изобутилена в метакролеин, где достигнутая селективность также близка к 95%, а выход – к 85%.

Окисление пропилена в акролеин (и изобутилена в метакролеин) протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса – Ван Кревелена и поэтому зависит от структуры катализатора. Молибдат висмута может находиться в виде  $\alpha$ -фазы  $Bi_2Mo_2O_9$ ,  $\beta$ -фазы  $Bi_2Mo_3O_{12}$  и  $\gamma$ -фазы

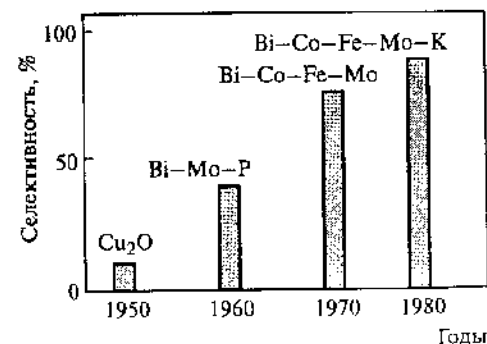
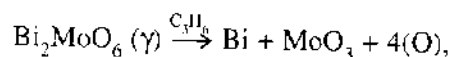
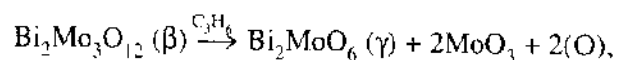
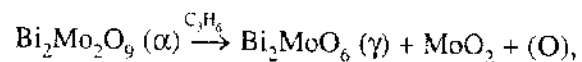


Рис. 8.20. Изменение селективности катализаторов окисления пропилена в акролеин с ростом числа оксидных компонентов (гистограмма по годам)

$\text{Vi}_2\text{MoO}_6$  (минерал кехлинит). По рентгеноструктурным данным, все фазы молибдата висмута можно представить в виде слоистых структур типа  $(\text{Vi}_2\text{O}_2)_n^{2+}\text{O}_n^{2-}(\text{MoO}_2)_m^{2+}\text{O}_m^{2-}$ , в которых слои оксида молибдена перемежаются со слоями оксида висмута. В слоях  $\text{MoO}_2^{2+}$  атомы Mo расположены в центре октаэдров, связанных вершинами  $\text{O}^{2-}$ , которые, по-видимому, и участвуют в селективном окислении. При восстановлении образуется анионная вакансия  $\square_{\text{O}}$  и затем происходит перестройка в структуру, в которой октаэдры Mo—O связаны ребрами. Эти структуры неактивны. При восстановлении образуется также избыточная фаза  $\text{MoO}_3$ :



где связанный кислород (O) входит в состав  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ .

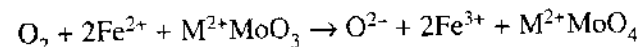
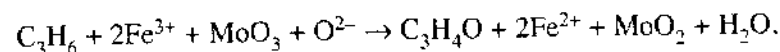
Скорость восстановления при 430 °C уменьшается в ряду: многофазный катализатор  $> \text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\alpha) > \text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} (\beta) > \text{Vi}_2\text{MoO}_6 (\gamma)$ . Скорость реокисления изменяется в ряду:  $\text{Vi}_2\text{MoO}_6 (\gamma) > \text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} (\beta) > \text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 (\alpha) >$  многокомпонентный катализатор. Для всех катализаторов, основанных на молибдате висмута, скорость реокисления гораздо выше скорости восстановления и скорость восстановления поверхности – лимитирующая стадия. Поэтому к активным центрам на поверхности в условиях катализа быстро подходит кислород из решетки, который, в свою очередь, быстро возмещается кислородом из газовой фазы. Было показано, что скорость реокисления пропорциональна концентрации анионных вакансий  $c_{\square_{\text{O}}}$  и  $p_{\text{O}_2}^{1/2}$ .

Сложный Vi—Co—Fe—Mo-катализатор состоит в основном из четырех фаз:  $\beta\text{-CoMoO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\beta\text{-Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$  и избыточной  $\text{MoO}_3$ . Методами рентгенофазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии *in situ* (в условиях катализа) были изучены изменения этих фаз. Содержание фазы  $\text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$  в условиях катализа не изменяется, несколько возрастает содержание фазы  $\text{CoMoO}_4$  и значительно уменьшается содержание фазы  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  вследствие ее восстановления до  $\beta\text{-FeMoO}_4$ . Последняя образуется только при наличии в системе фазы  $\beta\text{-CoMoO}_4$ . Исследование Vi—Fe—Mo-катализатора (без  $\text{CoMoO}_4$ ) показало, что на таком катализаторе  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  не восстанавливается. Чистый  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  также не восстанавливается в условиях катализа. Таким образом, железо-молибдатная фаза является наиболее лабильной в условиях катализа и ее восстановление происходит благодаря когерентности решеток  $\beta\text{-FeMoO}_4$  и  $\beta\text{-CoMoO}_4$ .

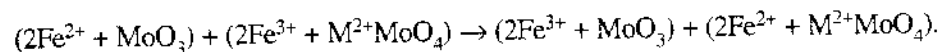
Фаза  $\beta\text{-FeMoO}_4$  была обнаружена в катализаторе по мёссбауэровским спектрам. Рентгенографически ее обнаружить трудно из-за близости параметров решеток  $\beta\text{-FeMoO}_4$  и  $\beta\text{-CoMoO}_4$ .

Стационарный выход продукта реакции – акролеина – устанавливается значительно быстрее, чем стационарный фазовый состав. Это можно объяснить протеканием реакции вблизи границы окисленной и восстановленной фаз. На скорость катализа влияет не столько площадь поверхности фаз, сколько длина границы между ними, которая мало изменяется при разных степенях восстановления.

Процесс восстановления и реокисления катализатора можно записать в виде следующих суммарных уравнений:



с последующим обменом электронов и кислорода на межфазной границе



Ион  $\text{Co}^{2+}$  из  $\text{CoMoO}_4$  не участвует в окислительно-восстановительном синтезе акролеина, так как замена  $\text{CoMoO}_4$  на изоструктурный  $\text{MgMoO}_4$  мало изменяет характер каталитического процесса.

На рис. 8.21 приведены температурные зависимости изомерного сдвига (*I.S.*) в мёссбауэровском спектре молибдата Fe и суммарной скорости окисления пропилена (*r*) для многофазного катализатора окисления пропилена. Сплошными линиями показаны теоретические зависимости изомерного сдвига от температуры. При более низкой температуре преобладает парциальное окисление, при более высокой – глубокое окисление.

Как видно из рис. 8.21, при измерении в воздухе температурная зависимость *I.S.* удовлетворительно описывается теоретической прямой 1. То же можно сказать относительно опытов *in situ* при 20–250 °C, однако выше 250 °C изомерный сдвиг испытывает ярко выраженную аномалию, отклоняясь от прямой 1 и достигая в условиях парциального окисления стационарной величины *I.S.*, равной 0.52 мм/с (кривая 2). Выше 400 °C (начало глубокого окисления) с катализатором происходят существенные изменения. Доля  $\beta\text{-FeMoO}_4$  скачком возрастает (от 0.1 до 0.35). После этого температурная зависимость *I.S.* описывается прямой 3 с углом наклона, резко отличным от угла наклона прямой 1. Последняя зависимость сохраняется в интервале температур от 20 до 480 °C как в опытах *in situ*, так и на воздухе. Изменяется структура и по рентгеновским данным.

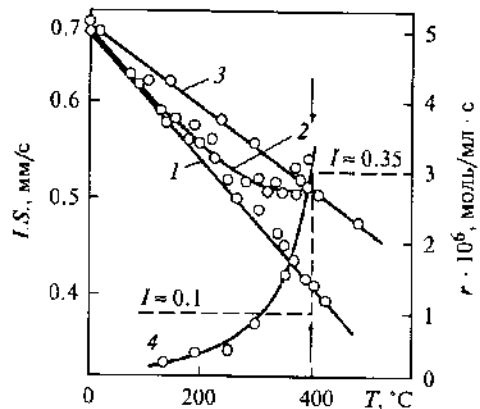
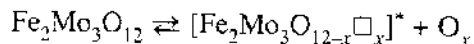


Рис. 8.21. Зависимость изотопного сдвига  $I.S.$  в мёссбауэровском спектре молибдата железа  $Fe_2Mo_3O_{12}$  (1-3), суммарной скорости окисления пропилена  $r$  (4) и отношения  $I = [Fe^{2+}]/[Fe^{2+} + Fe^{3+}]$  от температуры для Bi-Co-Fe-Mo-катализатора

1 - в воздухе, 2 - in situ в области парциального окисления пропилена в акролеин при 20-250 °C, 3 - после опытов при 400 °C. Стрелками отмечена граница между парциальным и глубоким окислением (~400 °C).  $Fe^{2+}$  соответствует фазе  $\beta-FeMoO_4$ ,  $Fe^{3+}$  - дефектной фазе  $Fe_2(MoO_4)_3$ .

Полученные данные объясняют следующим образом. На границе кристалла молибдата железа в ходе парциального окисления за счет удаления кислорода решетки O образуются анионные вакансии  $\square$  по схеме



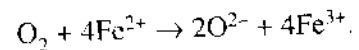
В опытах наблюдается изменение мёссбауэровского спектра всего кристалла молибдата железа, что свидетельствует о быстром (за время  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  с) смещении электронной плотности по возбужденному кристаллу  $[Fe_2Mo_3O_{12}\square_x]^*$ . Железо из состояния  $d^5$  в исходном кристалле переходит в состояние  $d^{5+\delta}$ . Последнее является промежуточным между состоянием  $Fe^{3+}$  в окисленном молибдате и состоянием  $Fe^{2+}$  в восстановленном.

На границе раздела фаз молибдат железа - молибдат кобальта происходит восстановление  $Fe_2(MoO_4)_3$  до  $FeMoO_4$ , причем структурное соответствие  $\beta-FeMoO_4$  и  $\beta-CoMoO_4$  способствует образованию зародышей фазы  $\beta-FeMoO_4$ . На границе раздела фаз молибдатов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в ходе катализа создается сверхравновесная концентрация вакансий  $\square_O$ , которые, диффундируя к поверхности, могут служить центрами диссоциативной адсорбции  $O_2$  из газовой фазы с образованием решеточного кислорода  $O_L$ . Адсорбция кислорода происходит, по-видимому, на фазе  $\beta-FeMoO_4$ . Неравновесная структура  $[Fe_2Mo_3O_{12-r}\square_x]^*$  является «транспортной артерией», подводящей необходимое количество  $O_x$  к активным центрам окисления пропилена в акролеин, которые находятся на  $Bi_2(MoO_4)_3$  вблизи его границы с

$Fe_2(MoO_4)_3$ . В области глубокого окисления происходят необратимые изменения фазы  $Fe_2(MoO_4)_3$ . Резко возрастает количество  $\beta-FeMoO_4$ , который не может быть повторно окислен.

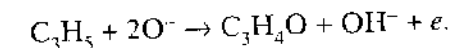
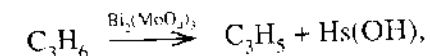
На основании приведенных данных можно сделать следующие выводы о роли различных фаз в Bi-Co-Fe-Mo-катализаторе парциального окисления.

Фаза  $\beta-FeMoO_4$  необходима для адсорбции кислорода:



Дефектная структура частично восстановленной фазы  $Fe_2(MoO_4)_3$  является транспортной для ионов кислорода. Кислород  $O^{2-}$  диффундирует к границе фаз  $Fe_2(MoO_4)_3$  и  $Bi_2(MoO_4)_3$ .

На фазе  $Bi_2(MoO_4)_3$  происходят адсорбция и активация пропилена, а также последующая реакция образовавшегося аллила и кислорода с получением акролеина:



Избыточная фаза  $MoO_3$  образуется при восстановлении. Сопоставление рентгенографических и каталитических данных показало, что избыточное количество свободных оксидов  $MoO_3$ ,  $Fe_2O_3$  и других по сравнению с молибдатами приводит к глубокому окислению.

На границе раздела фаз происходит обмен атомами кислорода и электронами. Фаза  $CoMoO_4$  стабилизирует неравновесную в условиях катализа фазу  $\beta-FeMoO_4$ , кристаллографически когерентную ей.

Активные центры реакций взаимодействия кислорода и пропилена с катализатором находятся вблизи границ раздела фаз  $FeMoO_4/Fe_3(MoO_4)_3$  и  $Fe_2(MoO_4)_3/Bi_2(MoO_4)_3$  соответственно, т.е. на протяженных дефектах (см. разд. 8.3). На этих центрах можно достичь более высоких концентраций промежуточных активных веществ, чем на монофазном катализаторе, что значительно повышает каталитическую активность. Активность многокомпонентного катализатора на 2 порядка выше активности молибдата висмута практически при той же селективности. Относительное расположение фаз в работающем катализаторе показано на рис. 8.22.

Таким образом, повышение активности и селективности сложных катализаторов объясняется разделением стадий активации и окисления углеводорода, а также адсорбции кислорода между разными фазами. В катализаторе в условиях реакции создаются неравновесные концентрации вакансий и градиенты концентрации решеточного кислорода.

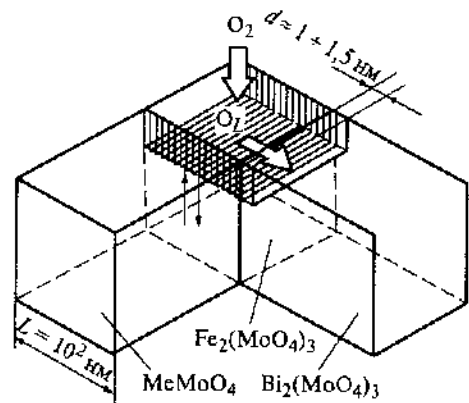


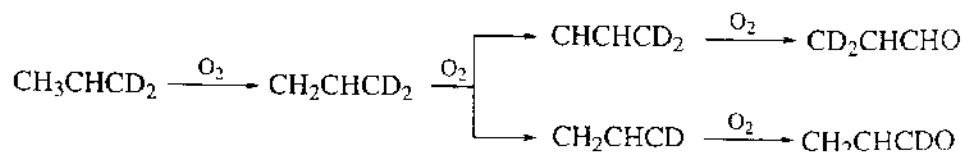
Рис. 8.22. Относительное расположение фаз в работающем  $\text{Bi-Co-Fe-Mo}$ -катализаторе окисления пропилена в акролеин

Заштрихована дефектная фаза  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{O}_{12-x}$ ,  $\square$  — кислородная вакансия в анионной подрешетке. Белыми стрелками показан путь кислорода через катализатор, черными стрелками — обмен электронами.

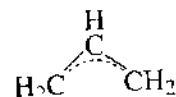
Многофазность катализатора принципиально необходима для создания селективных катализаторов: каждая стадия сложного процесса должна иметь свой катализатор. Этот принцип, впервые введенный С.В. Лебедевым (см. разд. 10.8), справедлив и для парциального окисления. Даже изначально монофазные катализаторы в условиях парциального окисления состоят из нескольких фаз, включая окисленные и восстановленные.

Например, теллуру-молибденовый катализатор в условиях окисления пропилена содержит фазы:  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{11}$ . Ванадийоксидный катализатор в условиях окисления тетрагидрофурана в  $\gamma$ -бутиролактон состоит из двух фаз:  $\text{V}_2\text{O}_4$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Двухфазная система создается при стационарном окислении бензола и ксилола на  $\text{V-Mo-O}$ -катализаторе: фаза  $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$  и фаза  $\text{V}_2\text{O}_5$ , обогащенная  $\text{Mo}$ . При этом в условиях катализа достигается стационарный, но термодинамически неравновесный фазовый состав. Наличие нескольких фаз обнаружено в условиях окисления пропилена в акролеин на  $\text{USb}_{4.5}\text{O}_{13.2}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  и др. Это относится к большинству катализаторов парциального окисления.

Окисление пропилена протекает на оксидных катализаторах  $\text{Bi-Mo-O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  и других через образование  $\pi$ -аллильного комплекса. Этот факт доказан на основании многочисленных изотопных исследований с применением  $^{14}\text{C}$  и  $\text{D}$ , показавших неразличимость атомов углерода  $\text{C}_{(1)}$  и  $\text{C}_{(3)}$  в молекуле пропилена  $\text{C}_{(1)}\text{H}_3\text{-C}_{(2)}\text{H}=\text{C}_{(3)}\text{H}_2$  и связанных с ними атомов водорода.



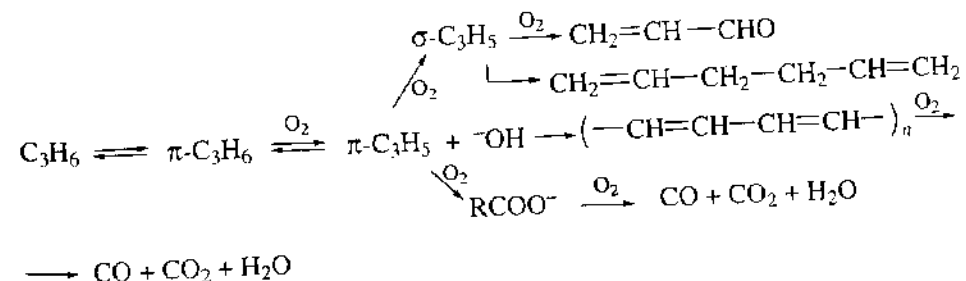
Отсюда вытекает симметричность промежуточного активного комплекса, названного  $\pi$ -аллильным,



В ИК-спектрах  $\pi$ -аллильный комплекс характеризуется полосой поглощения при  $1510 \text{ см}^{-1}$  (антисимметрическое валентное колебание связи  $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ ). Одновременно появляется полоса  $\text{OH}$ -группы при  $3600 \text{ см}^{-1}$ . Теплота диссоциативной адсорбции пропилена в виде  $\pi$ -аллильного комплекса значительно выше, чем таковая в виде  $\pi$ -комплекса при адсорбции этилена. Калориметрические данные для молибдатов висмута и кобальта показывают  $Q_{\text{адс}}$ , равную  $85\text{--}120 \text{ кДж/моль}$ .

Предшественником  $\pi$ -аллильного комплекса является  $\pi$ -олефиновый комплекс. Далее на поверхности, по данным ИК-спектроскопии, из  $\pi$ -аллильного может образоваться  $\sigma$ -аллильный комплекс  $\text{M}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , который превращается в акролеин. Наиболее вероятный центр адсорбции пропилена в виде  $\pi$ -аллила на поверхности молибдата  $\text{Bi}$  — атомы  $\text{Bi}$ . Центрами адсорбции олефина в виде  $\pi$ -комплексов на оксидах могут быть не только ионы металлов, но и поверхностные кислотные центры типа центров Брэнстеда.

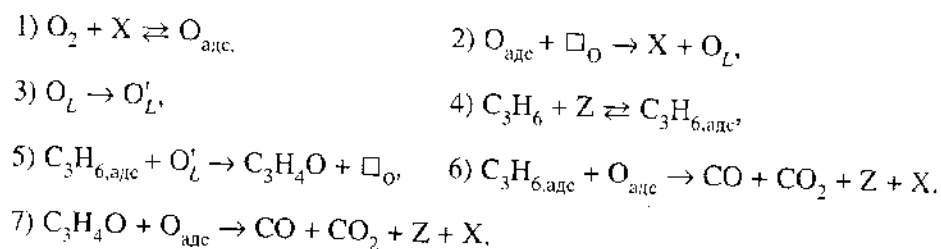
Кроме  $\pi$ -аллила при адсорбции пропилена на оксидных катализаторах по ИК-спектрам наблюдаются полиены  $\dots-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\dots$  ( $1590\text{--}1605 \text{ см}^{-1}$ ) и карбоксилатные комплексы ( $1430$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$ ). Последние являются предшественниками глубокого окисления. Из  $\pi$ -аллила кроме акролеина может образоваться диаллил  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Его образование наблюдалось, например, на простых оксидах  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Общая последовательность превращений при каталитическом окислении пропилена представлена в следующем виде:



Эта схема соответствует параллельному механизму окисления. Изучение кинетики окисления пропилена на многокомпонентном катализаторе,

описанном выше, показало, что при 310–350 °С селективность образования акролеина сохраняет высокое значение вплоть до конверсии 90–95% и не зависит от начальной концентрации пропилена. Суммарная скорость процесса пропорциональна давлению  $p_{C_3H_6}$  и тормозится кислородом. Скорость реакции определяется скоростью восстановления входящего в его состав  $Fe_2(MoO_4)_3$ . Энергия активации восстановления катализатора (55 кДж/моль) близка к энергии активации каталитической реакции.

В обобщенной кинетической модели окисления пропилена или изобутилена на многокомпонентном катализаторе (рис. 8.23) учитывается быстрая диффузия решеточного приповерхностного кислорода  $O_L$  от центров адсорбции кислорода к центрам адсорбции олефина, образование акролеина с участием  $O_L$ , образование CO и  $CO_2$  с участием молекулярного или слабосвязанного кислорода  $O_{адс}$



где X – центр адсорбции кислорода, Z – центр адсорбции олефина,  $O_L$  – подвижный кислород решетки вблизи центров адсорбции кислорода,  $O'_L$  – подвижный кислород вблизи центров реакции.

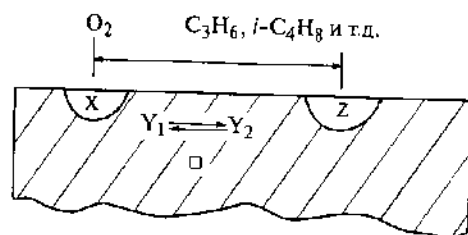


Рис. 8.23. Обобщенная кинетическая модель окисления пропилена или изобутилена на многокомпонентном катализаторе

X – центр адсорбции кислорода, Z – центр адсорбции олефина,  $\square$  – вакансии в приповерхностном слое катализатора.  $Y_1$  – концентрация подвижного кислорода  $O_L$  вблизи центров адсорбции кислорода,  $Y_2$  – стационарная концентрация подвижного кислорода  $O_L$  вблизи центров реакции

Анализ кинетической схемы позволяет получить для скорости образования акролеина уравнение

$$r_{C_3H_4O} = \frac{k_2^* p_{O_2} k_5^* p_{C_3H_6}}{k_2^* p_{O_2} + k_5^* p_{C_3H_6}} - k_7 p_{C_3H_4O} \quad (8.27)$$

где  $k_2^* = k_2 K_1$ ,  $k_5^* = k_5 K_4$ .

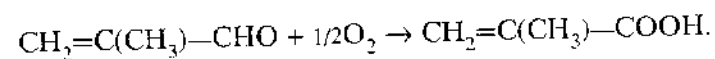
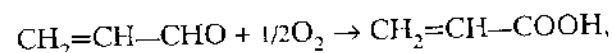
Скорости образования CO и  $CO_2$  равны:

$$r_{CO} = k_{6(CO)} p_{C_3H_6} p_{O_2} + k_{7(CO)} p_{C_3H_4O} p_{O_2} \quad (8.28)$$

$$r_{CO_2} = k_{6(CO_2)} p_{C_3H_6} p_{O_2} + k_{7(CO_2)} p_{C_3H_4O} p_{O_2} \quad (8.29)$$

где  $k_6 = k_{6(CO)} + k_{6(CO_2)}$ ,  $k_7 = k_{7(CO)} + k_{7(CO_2)}$ .

**Окисление ненасыщенных альдегидов в ненасыщенные кислоты.** Акролеин и метакролеин используют для получения акриловой и соответственно метакриловой кислот (вторые стадии окисления пропилена и изобутилена).



Акриловую и метакриловую кислоты можно синтезировать и в одностадийном процессе окисления пропилена и изобутилена, но этот процесс менее эффективен. Из акриловой и метакриловой кислот получают ценные полимеры – акрилаты и метакрилаты, производство которых достигает миллионов тонн в год. Олигоэфиракрилаты применяют в качестве лаков, высококачественных клеев и герметиков. Полиметилметакрилат широко известен как органическое стекло.

В промышленности акриловую и метакриловую кислоты получают в двухстадийном процессе окисления пропилена или изобутилена. Первая стадия – окисление олефина в ненасыщенный альдегид при 350–370 °С, вторая стадия – доокисление в ненасыщенную кислоту при 300–330 °С. Вторую стадию осуществляют в двух последовательных реакторах. Максимальный выход метакриловой кислоты достигается, если в первом реакторе (втором в общей схеме окисления изобутилена) вести окисление при времени контакта  $\tau = 2.9$  с (310 °С) до конверсии 64%, а во втором реакторе (третьем в общей схеме) – при  $\tau = 5.4$  с до конверсии 84%. При этом выход метакриловой кислоты достигает 74%. Дальнейшее увеличение числа последовательных реакторов с выделением продуктов после каждого

окислением оставшегося метакролеина может еще повысить выход метакриловой кислоты. Вторая стадия может осложняться полимеризацией образующихся кислот, поэтому следует вводить специальные ингибиторы радикальной полимеризации.

Для получения акриловой или метакриловой кислоты также применяют сложные оксидные катализаторы. Высокой селективности (до 90%) удалось добиться с использованием катализаторов на основе  $V_2O_5 + MoO_3 + MgO$ . Изучение его фазового состава в условиях реакции позволило обнаружить фазы:  $MoO_3$ ,  $MgMoO_4$ ,  $[VO_2]MoO_4$  и  $V_2MoO_8$ .

Наиболее высокой селективностью (до 98%) из числа изученных обладают катализаторы на основе гетерополиоксидов (ГПО – см. разд. 6.3). Модифицирование гетерополиоксидов (ГПО)  $H_3PMo_{12}O_{40}$  оксидами V, W, Cu, Fe, введенными непосредственно в ячейку Кеггина, заметно повышает селективность катализатора. Особенно сильно повышается активность при введении V и W, которые, как и атомы молибдена, образуют двосвязанный кислород  $M=O$  и в меньшей степени искажают структуру ячейки Кеггина, но облегчают окислительно-восстановительный процесс.

При введении ионов Li, Ba, Bi, Ni, Zn (главным образом во внешнюю сферу ГПО) повышается и активность в окислении метакролеина, однако стабильность работы достигается при введении ионов Ba и Bi, имеющих наибольшие радиусы из числа исследованных. Стабильность катализаторов определяется возможностями их реокисления кислородом газовой фазы. Известно, что при наличии в ГПО катионов большого радиуса в их структуре образуются поры и каналы между гетерополианионами. По-видимому, присутствие этих каналов облегчает диффузию кислорода в глубь кристалла ГПО.

Однозарядные ионы  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$  также обладают большими радиусами. При синтезе катализаторов с их участием образуется двухфазная система, состоящая из соли, например  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ , плюс исходная ГПО. Такой катализатор обладает высокой активностью и стабильностью. Роль активного компонента в катализаторе выполняет ГПО, а роль носителя – его трехзамещенная соль. Высокопористая соль обеспечивает высокую удельную поверхность и возможность быстрого подвода  $O_2$  к ГПО для реокисления.

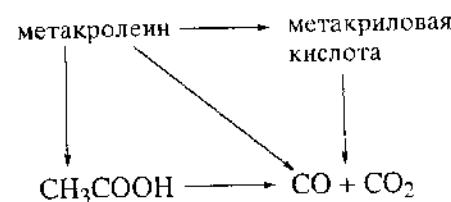
Таким образом, при модифицировании введением добавок металлов во внешнюю сферу (катион) повышает стабильность катализатора, а во внутреннюю сферу (анион) повышает селективность и скорость окислительно-восстановительного процесса. На основе этих закономерностей создан активный, селективный и стабильный катализатор, содержащий 11 компонентов: кроме молибдена, фосфора и кислорода в него введены также ионы K,  $NH_4$ , V, W, Cu, Cr, Zn. Ион  $NH_4^+$  может быть заменен  $Cs^+$ .

Кислотные свойства катализатора окисления ненасыщенных альдегидов в ненасыщенные кислоты полезны, потому что они облегчают десорб-

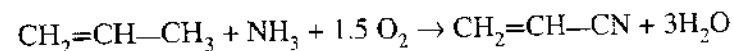
цию продукта – кислоты. Для первой стадии – окисление пропилена в акролеин – они, напротив, вредны, потому что ускоряют побочные реакции. Именно поэтому одностадийный метод окисления олефинов в ненасыщенные кислоты хуже двухстадийного: в одном реакторе трудно применить катализатор, активный и для первой, и для второй стадий.

Удобство использования ГПО и ГПС для парциального окисления обусловлено также их высокой термической устойчивостью (до 450 °C, а в случае Cs-соли – до 550 °C), подвижностью протона в их структуре, легкостью восстановления и реокисления ячейки Кеггина молекулярным кислородом.

Изучение кинетики окисления метакролеина в метакриловую кислоту показало, что селективность с ростом конверсии падает быстрее, чем при окислении изобутилена в метакролеин. При этом реакция протекает по параллельно-последовательному пути. Общая схема процесса окисления может быть представлена в следующем виде:



**Окислительный аммонолиз пропилена.** Окислительным аммонолизом пропилена



синтезируют акрилонитрил  $CH_2=CH-CN$  (нитрил акриловой кислоты) – ценный продукт, из которого далее получают полиакрилонитрильные волокна, бутадиен-нитрильный каучук, акриламид и др. Мировое производство акрилонитрила ~4 млн т/год.

Катализатор окислительного аммонолиза был впервые предложен фирмой «Сохайо» в начале 1960-х годов раньше аналогичного катализатора окисления пропилена. Это был молибдат висмута с добавками фосфора. В настоящее время используют многокомпонентные многофазные катализаторы на основе молибдата висмута, нанесенные на силикагель, реже –  $USb_3O_{10}$  и  $Fe_2O_3-Sb_2O_4$ . Все, что было сказано о фазовом составе катализаторов окисления пропилена в акролеин, применимо и к окислительному аммонолизу пропилена.

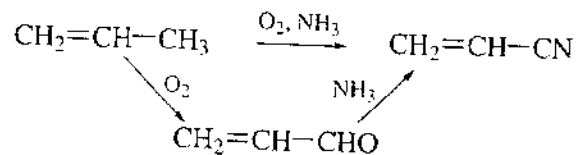
В промышленности применяют реактор с кипящим слоем катализатора, куда подают смесь воздуха, аммиака, пропилена и, возможно, воды (5–8%  $C_3H_6$ , 5–9%  $NH_3$ , остальное – воздух и  $H_2O$ ). Температура реакции 400–480 °C,

время контакта 6–15 с, давление 0,1–0,3 МПа. Конверсия пропилена в  $C_3H_3N$  ~85%. Продукт реакции – акрилонитрил – выделяют перегонкой.

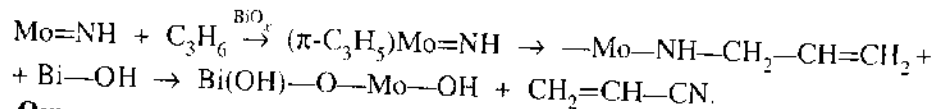
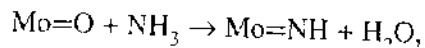
Реакция протекает при 400 °С по первому порядку по давлению пропилена и нулевому порядку по  $p_{O_2}$  и  $p_{NH_3}$ , что характеризует лимитирование суммарной скорости реакции скоростью восстановления катализатора. Катализаторы в полностью окисленном состоянии селективны в окислительном аммонолизе.

Хорошие катализаторы окислительного аммонолиза являются и хорошими катализаторами синтеза акролеина в отсутствие  $NH_3$ . В присутствии  $NH_3$  акролеин образуется лишь в малых количествах. Очевидно, поверхностные соединения, из которых получается акролеин (например,  $\pi$ - или  $\sigma$ -аллил, см. выше), быстро превращаются в акрилонитрил, прежде чем они смогут десорбироваться в виде акролеина. Скорость образования акрилонитрила выше скорости образования акролеина.

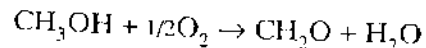
Механизм окислительного аммонолиза, по Р. Грасселли, в первом приближении соответствует треугольной схеме



Быстрое внедрение аммиака в молекулу окисляемого вещества затрудняет выяснение структуры промежуточных форм. Предполагается, что аммиак реагирует с двосвязанным кислородом катализатора молибдата висмута, замещая его на  $NH$ -группу. Далее образуется  $\pi$ -аллил  $\pi$ - $C_3H_5$ , который сразу реагирует с  $NH$ -группой, давая группу  $-NH-CH=CH_2$  и далее акрилонитрил.



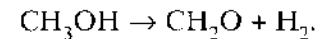
**Окисление метанола в формальдегид.** Формальдегид применяют для получения фенол-формальдегидных смол, как антисептик и в различных синтезах. Мировое производство формальдегида – ~7 млн т/год. Первым катализатором окисления  $CH_3OH$  до  $CH_2O$



была металлическая медь, на которой производство  $CH_2O$  в Германии было освоено еще в 1890 г. В настоящее время формальдегид получают окис-

лением метанола на уже рассмотренных нами катализаторах: на серебре при 600–720 °С или в избытке воздуха на молибдате железа при 250–400 °С. Первый способ решительно преобладает.

В первом способе обогащенную метанолом смесь с воздухом (1:1) пропускают над катализатором, представляющим собой серебряную сетку или кристаллики серебра размером от 0,05 до 0,3 см, помещенные в адиабатический реактор. Реакция протекает во внешнедиффузионной области. Температура на выходе из реактора – ~600 °С, время контакта <0,01 с, степень превращения близка к термодинамически равновесной – 90–98%. Чтобы предотвратить разложение  $CH_2O$  на  $CO + H_2$ , формальдегид после реактора быстро охлаждают. Отходящие газы всегда содержат значительные количества водорода, что свидетельствует об одновременном протекании дегидрирования



Серебряный катализатор чувствителен к примесям и претерпевает в ходе процесса существенные физические изменения. Добавление паров воды уменьшает вредное отложение кокса на  $Ag$ .

Каталитические свойства серебра связаны с наличием на его поверхности адсорбированного кислорода. Как и в случае окисления этилена в этиленоксид, различают подповерхностный, или  $\alpha$ -кислород, и атомарный, более прочносвязанный, или  $\gamma$ -кислород. Существует еще низкотемпературный пероксидный кислород, который, как считают, не участвует в окислении метанола. По данным рамановской спектроскопии, кислород в форме  $Ag^3+=O$  реагирует с метанолом, образуя группу  $Ag-O-CH_3$  и далее формальдегид. Такой кислород возникает после формирования подповерхностного кислорода, но сам подповерхностный кислород в окислении  $CH_3OH$  не участвует. При высоких заполнениях кислородом на поверхности метанола сильные группировки превращаются в формиатные структуры, распадающиеся на  $CO_2 + H_2$  или  $CO + H_2O$ , что уменьшает селективность.

Во втором способе получения формальдегида концентрация метанола в воздухе составляет 6–9%, температура 350–400 °С, конверсия 98–99%. Катализатором является  $Fe_2(MoO_4)_3$  с избытком  $MoO_3$ . Возможно применение добавок оксидов других металлов, например  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ , которые стабилизируют структуру молибдата железа. В избытке метанола катализатор восстанавливается и дезактивируется. При недостаточном теплоотводе возможны перегревы, ведущие к спеканию катализатора.

Реакция на молибдате железа протекает по окислительно-восстановительному механизму, причем в окислении участвует прочносвязанный кислород решетки. По данным ИК-спектроскопии, обнаружены поверхност-



ные метоксильные и формиатные группы, образующиеся на поверхностных вакансиях. Установлено влияние поверхностной кислотности на окисление  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CH}_2\text{O}$ . На кислых центрах может образоваться диметиловый эфир  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$  как промежуточный продукт. Считают также, что первой стадией является дегидрирование метанола в формальдегид с последующим окислением водорода.

Выход формальдегида на молибдате железа выше, чем на серебряных катализаторах, однако применяемый реактор сложнее и катализатор приходится заменять чаще.

## 8.8. ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

**Общие закономерности.** Алканы (парафины) дешевле олефинов. Пропан примерно в 1.5 раза дешевле пропилена, и эта разница продолжает расти вследствие большого спроса пропилена. С одной стороны, ресурсы алканов в природном газе, в продуктах крекинга, пиролиза и в попутных сжиженных газах (пропан-бутановая фракция) значительно больше, чем ресурсы олефинов. С другой стороны, их реакционная способность в большинстве случаев много ниже, чем способность олефинов. Проблемы окислительного дегидрирования алканов рассмотрены в разд. 10.9, а частичного окисления метана – в разд. 11.2, 11.5 и 11.6. В окислении метана большую роль играют гетерогенно-гомогенные процессы. Возможно, что такие процессы имеют место и в частичном окислении других алканов.

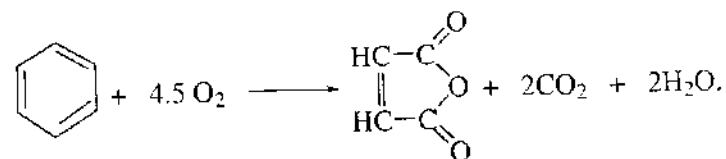
Ненасыщенные альдегиды и кислоты в условиях каталитического окисления алканов нестабильны, и селективность их получения ниже, чем при окислении олефинов. В результате протекания наиболее селективных реакций при окислении алканов образуются более стабильные продукты, такие, как ангидриды. Однако уксусная кислота – стабильный продукт. Низкую селективность ряда катализаторов в отношении окисления этана в уксусную кислоту объясняют не столько нестабильностью продукта, сколько тем, что еще не нашли активный катализатор.

Селективные катализаторы частичного окисления алканов, согласно Ф. Трифирб, должны иметь полифункциональные характеристики, обусловленные участием в реакции не только исходных веществ, но и многочисленных промежуточных веществ. Катализатор должен обладать активными центрами для разных стадий сложной реакции.

Желательна достаточно прочная адсорбция исходных и промежуточных веществ и, наоборот, слабая адсорбция продуктов реакции, обеспечивающая их десорбцию в газовую фазу. Стабильность продукта должна быть

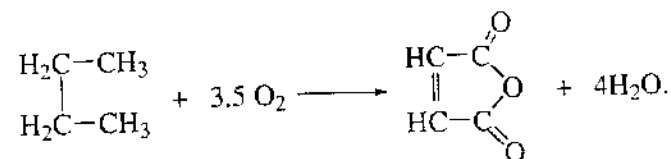
высокой. Особенно важно избежать десорбции промежуточных олефинов, чтобы они успели на поверхности превратиться в кислородсодержащие соединения.

**Окисление *n*-бутана и *n*-пентана в малеиновый ангидрид.** Малеиновый ангидрид применяют для получения ненасыщенных полиэфирных смол, фунгицидов, инсектицидов и других ценных продуктов. Его мировое производство – ~1 млн т/год. В 1920 г. открыли парциальное окисление бензола в малеиновый ангидрид, а в 1928 г. началось промышленное производство на стационарном ванадий-молибденовом оксидном катализаторе.



При этом два атома углерода молекулы бензола бесполезно теряются в виде  $\text{CO}_2$ . Катализ проводят в трубчатом реакторе при 350–375 °С и при большом соотношении воздух/бензол (65–85).

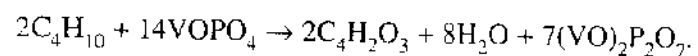
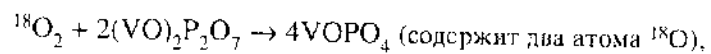
Значительно более эффективен процесс окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид.



Для этой реакции применяли в качестве катализаторов  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$ ,  $\text{CoO—MoO}_3$  и другие системы, но наиболее селективным оказался катализатор  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  (пирофосфат ванадила), созданный в 1966 г. Его селективность при получении малеинового ангидрида превышает 65%, а выход – 35–40% при 350–420 °С. С повышением температуры селективность уменьшается, хотя выход малеинового ангидрида остается высоким. В процессе реакции происходит диффузия  $\text{P}_2\text{O}_5$  к поверхности катализатора, что изменяет соотношение P:V у активных центров и снижает активность.

Окисление *n*-бутана в настоящее время является единственным многотоннажным процессом частичного окисления алканов в промышленности. В тех же условиях окисление бутилена на  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  протекает со значительно меньшей селективностью – всего 17%. Кроме малеинового ангидрида из бутилена образуются кротоновый альдегид, фуран, фумаровый ангидрид.

В окислении бутана в малеиновый ангидрид на  $(VO)_2P_2O_7$  участвует прочносвязанный решеточный кислород, что доказано изотопными исследованиями. Скорость реакции превышает скорость восстановления катализатора, что свидетельствует о значительной доле ассоциативного механизма. Исследования с помощью изотопа  $^{18}O$  показали, что  $(VO)_2P_2O_7$  при окислении поглощает молекулу  $O_2$  (два атома кислорода). Окисление и восстановление катализатора протекают по реакции



Высокие стехиометрические коэффициенты в реакции восстановления указывают на многостадийность реакции.

Ванадий-фосфорный катализатор многими исследователями считался однофазным и состоящим из фазы пирофосфата ванадила  $(VO)_2P_2O_7$ . Избыток  $P_2O_5$  при приготовлении обеспечивает стабилизацию ванадия в восстановленном состоянии  $V^{4+}$ . Однако исследование фазового состава в условиях катализа методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и другими позволило обнаружить, наряду с восстановленной фазой  $(VO)_2P_2O_7$ , окисленные фазы  $\alpha$ - и  $\beta$ - $VOPO_4$ , а также другие фазы. Найдены аморфная окисленная фаза на поверхности  $(VO)_2P_2O_7$ , гибридные двухфазные кристаллы. По последним данным, полученным с помощью электронной микроскопии на пропускание (TEM) in situ, реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму типа кристаллографического сдвига на протяженных дефектах (см. разд. 8.3).

Превращение *n*-бутана в малеиновый ангидрид включает следующие стадии на поверхности V—P—O-катализатора:

- 1) *n*-бутан +  $1/2O_2 \rightarrow$  бутены +  $H_2O$  (окислительное дегидрирование),
- 2) бутены +  $1/2O_2 \rightarrow$  бутadiен +  $H_2O$  (аллильное отщепление H),
- 3) бутadiен +  $1/2O_2 \rightarrow$  2,5-дигидрофуран (1,4-внедрение кислорода),
- 4) 2,5-дигидрофуран +  $2O_2 \rightarrow$  малеиновый ангидрид +  $2H_2O$  (аллильное внедрение кислорода)

или

- 4а) 2,5-дигидрофуран +  $1/2O_2 \rightarrow$  фуран +  $H_2O$  (аллильное отщепление H),
- 5) фуран +  $3/2O_2 \rightarrow$  малеиновый ангидрид +  $H_2O$  (электрофильное внедрение O).

Другие предложенные механизмы включают либо прямое взаимодействие ионов  $O^{2-}$  с 1,4-атомами C молекулы бутана, либо аллильное окисление промежуточных олефинов в кротоновый альдегид с последующей циклизацией и окислением. Характерным свойством  $(VO)_2P_2O_7$  является от-

сутствие промежуточных между бутаном и малеиновым ангидридом продуктов, выделяющихся в газовую фазу.

В парциальном окислении олефинов V—P—O-катализатор малоселективен. Он быстро дезактивируется из-за побочных реакций, катализируемых кислотными центрами.

Согласно Ф. Трифиро, полифункциональные свойства пирофосфата ванадила  $(VO)_2P_2O_7$  в окислении *n*-бутана и в других реакциях сводятся к следующим функциям:

1. Катализатор имеет центры окислительного дегидрирования алканов, которые проявляются в окислении циклогексана в бензол, *n*-алканов в олефины и диены, хотя он и не является оптимальным катализатором окислительного дегидрирования.

2. Содержит центры высокоселективного аллильного окисления. По этой причине при окислении алканов на  $(VO)_2P_2O_7$  почти не образуются олефины. Десорбция олефинов – процесс замедленный и они, не десорбируясь, превращаются в кислородсодержащие продукты.

3. Может внедрять кислород в субстраты, богатые электронами, например  $O^{2-}$  в диены. При этом образуется гетероциклическое соединение.

4. Содержит кислотные центры, которые играют важную роль в десорбции кислых продуктов окисления.

5. Облегчает бимолекулярные реакции конденсации, создавая специальную геометрию центров адсорбции молекул.

6. Важным параметром является окислительное состояние V в условиях реакции, позволяющее трансформировать промежуточные олефины в оксигенаты. Однако на переокисленной поверхности могут происходить дальнейшие превращения целевых продуктов. При взаимодействии же продукта с субстратом могут произойти перевосстановление и сокращение количества реакционноспособного кислорода. Степень окисления зависит от условий реакции и природы образующихся фаз.

Основываясь на этих свойствах, и надо искать новые катализаторы окисления алканов.

На пирофосфате ванадила было также осуществлено селективное окисление *n*-пентана в малеиновый и фталевый ангидриды. Схема возможных превращений представлена на рис. 8.24. Относительный вклад различных превращений (циклизация промежуточного олефина или диена, внедрение  $O^{2-}$ , димеризация и циклизация) определяется природой реагентов и доступностью тех или иных активных центров.

**Парциальное окисление  $C_3$ ,  $C_4$  и других алканов.** Большое число исследований было проведено по окислению пропана и изобутана в ненасыщенные альдегиды и кислоты. В 1981 г. фирма «Ром энд Хаз» (США) объявила о создании одностадийного процесса окисления пропана в акрило-

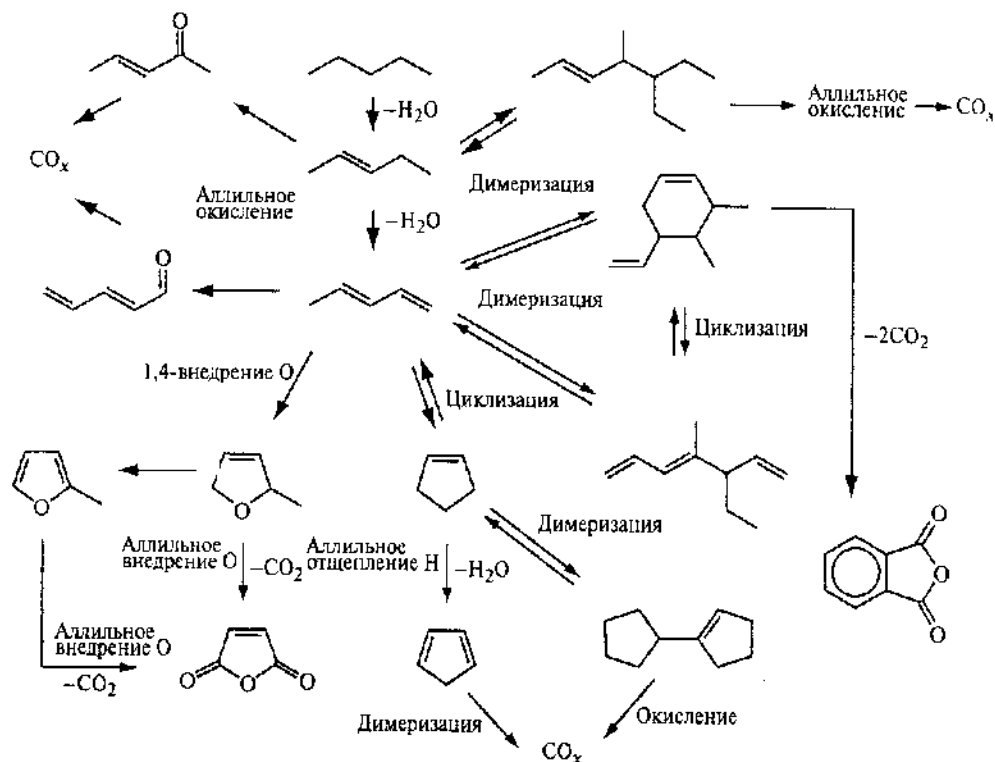


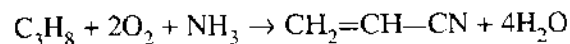
Рис. 8.24. Возможные реакции окислительных превращений *n*-пентана на пирофосфате ванадила

вую кислоту и изобутана в метакриловую кислоту. В действительности же, процесс до настоящего времени не вышел еще из пилотных испытаний. Катализаторы на основе ГПК показали селективность превращения в метакролеин + метакриловая кислота, равную 70% при 10–13%-й конверсии изобутана. В последующих работах значительная селективность при окислении изобутана была получена на ГПС с добавками  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и щелочных металлов, а также на соли  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_4$ . ГПС на основе Mo селективнее, чем ГПС на основе W из-за более легкой восстанавливаемости.

Важно отметить, что при получении акриловой кислоты из пропана (в отличие от окисления пропилена) появляется неожиданное осложнение: с  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  образуется пропионовая кислота  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ . Их точки плавления различаются всего на  $0.1^\circ$  ( $141.2$  и  $141.1^\circ\text{C}$  соответственно) и разделить их очень трудно. Между тем присутствие пропионовой кислоты может вызвать нежелательные превращения акриловой кислоты, например полимеризацию.

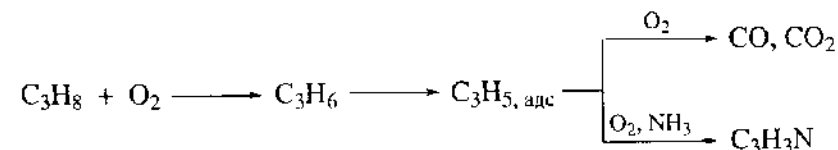
В 2000 г. появились патентные сообщения об очень высоких выходах акриловой кислоты из пропана: в фирме «Ром энд Хаз» – до 40%, в фирме «Мицубиси» – даже до 50%. Разработан новый окислительный процесс получения акриловой кислоты из этана. Сначала путем окислительного дегидрирования получают этилен из этана. Далее при окислении  $\text{C}_2\text{H}_4$  получается смесь альдегидов  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$ , которые при альдольной конденсации дают  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ .

Окислительный аммонолиз пропана в акрилонитрил



был осуществлен в полупромышленном масштабе. На катализаторе  $\text{VSbO}_4$  был получен выход акрилонитрила ~8%. Катализатор имел структуру рутила – твердый раствор  $\text{VO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ ; кроме того, была найдена микрокристаллическая фаза  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Оксид ванадия обеспечивал активность, а оксид сурьмы – селективность. Таким образом, и здесь многофазность важна для создания катализатора сложного процесса. Близкие выходы были получены на смешанном катализаторе Mo–V–Ni–Nb. По последним данным (2003 г.), на Mo–V–Nb–Te-катализаторе выход акрилонитрила достигает 66%.

Скорость конверсии пропана практически одинакова в присутствии и в отсутствие аммиака. При окислении образуются также пропилен и оксиды углерода, которые являются основным продуктом. Однако в присутствии  $\text{NH}_3$  выход  $\text{C}_3\text{H}_6$  остается неизменным, но выход оксидов углерода уменьшается в пользу акрилонитрила. Это указывает на промежуточное образование на поверхности акролеина или  $\pi$ -аллила из адсорбированного пропилена, который превращается либо в  $\text{CO}_x$ , либо в  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$  в присутствии аммиака.



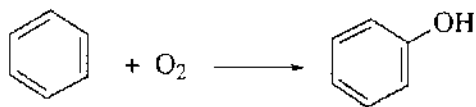
Появление олефина в продукте указывает на низкую эффективность катализатора.

В 2000 г. Дж. Томас сообщил о селективном окислении *n*-гексана в адипиновую кислоту  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ . При  $100^\circ\text{C}$  на алюмофосфате  $\text{CoAlPO}_4-18$  получена селективность 53% при конверсии 7.2%. Предполагается, что реакция протекает по радикальному механизму.

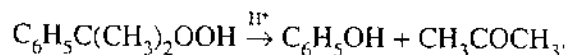
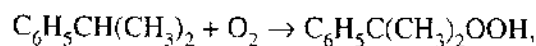
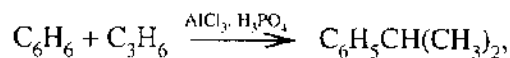
## 8.9. ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

**Парциальное окисление с помощью  $N_2O$ .** Гемиксид (закись) азота – дорогой окислитель, однако он является побочным продуктом в некоторых производствах, например в производстве адипиновой кислоты и в различных процессах с участием  $NH_3$  и  $NO$ . Ежегодно в воздух выбрасывается более 10 млн т  $N_2O$ . Эти количества  $N_2O$  желательны использовать. Кроме того,  $N_2O$  разрушает озоновый слой и обладает «парниковым эффектом», который (в расчете на одну молекулу) в 160 раз превосходит эффект  $CO_2$ . Поэтому много работ посвящено попыткам найти полезное применение  $N_2O$ , в особенности использовать его свойства как окислителя. Наибольших успехов удалось добиться при окислении бензола в фенол.

Фенол – важнейший промышленный полупродукт, производимый в объеме более 6 млн т/год. Его используют для получения фенол-формальдегидных смол, капролактама, бисфенола А и др. Многочисленные попытки осуществить окисление бензола в фенол молекулярным кислородом были неудачны.

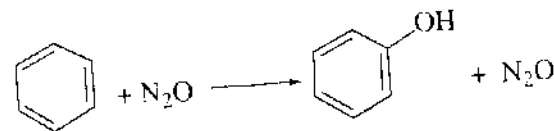


В настоящее время фенол в промышленности получают кумольным методом, разработанным в 1942 г. группой ученых во главе с П.Г. Сергеевым. Этот метод включает три стадии: алкилирование бензола пропиленом в кумол в присутствии  $AlCl_3$  или  $H_3PO_4$ , окисление кумола в гидропероксид кумила и разложение гидропероксида на фенол и ацетон.



Кроме многостадийности кумольный процесс имеет и другие недостатки: наличие взрывоопасного промежуточного продукта – гидропероксида кумила  $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$  – и образование в качестве побочного продукта ацетона, который не находит эквивалентного рынка сбыта.

Прямое окисление бензола в фенол с помощью  $N_2O$

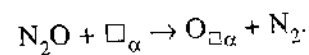


было впервые осуществлено М. Ивamoto в 1983 г. В 1988 г. Г.И. Панов и сотрудники в Институте катализа СО РАН показали, что лучшими катализаторами этой реакции являются цеолиты Fe-ZSM-5. Количество железа в катализаторе ~2%. На основе этого катализатора Институт катализа совместно с фирмой «Солюша» (бывшая «Моисанто») разработал промышленный процесс получения фенола. Температура реакции 400–450 °С, время контакта 1–2 с. Процесс обладает высокой селективностью в расчете как на бензол, так и на гемиксид азота: степень превращения бензола в фенол 97–98%,  $N_2O$  в фенол – 85%. Его производительность (400 г фенола с 1 кг катализатора в 1 ч) является высоким показателем для реакций парциального окисления. Процесс прошел пилотные испытания и строится завод мощностью 140 тыс. т/год.

Каталитическая активность цеолита, содержащего железо, связана с образованием активных центров, названных авторами  $\alpha$ -центрами. Изучение зависимости концентрации  $\alpha$ -центров в цеолитах ZSM-5 от состава (Fe–Si и Fe–Al–Si) показало, что она растет с ростом содержания как Fe, так и Al. Чистые образцы, содержащие 0.002–0.003% (мас.) Fe, были каталитически неактивны. Одно из объяснений найденной зависимости от содержания Fe и Al заключается в том, что активные комплексы Fe занимают катионообменные позиции в цеолите и стабилизируются на атомах алюминия.

Независимо от состава цеолита и количества введенного  $N_2O$ , так и в реакции окисления фенола. Это видно на рис. 8.25, где показана зависимость конверсии бензола от концентрации  $\alpha$ -центров на цеолитах ZSM-5 разного состава.

Экспериментально показано, что разложение  $N_2O$  протекает на  $\alpha$ -центрах цеолита с образованием новой формы адсорбированного кислорода, названного  $\alpha$ -кислородом, по стехиометрическому уравнению



До температуры 300 °С  $\alpha$ -кислород устойчив. При более высокой температуре он десорбируется и реакция разложения  $N_2O$  становится каталитической.  $\alpha$ -Кислород легко подвергается изотопному обмену с  $^{18}O_2$ , в то время как решеточный кислород цеолита в обмен не вступает. Для наиболее

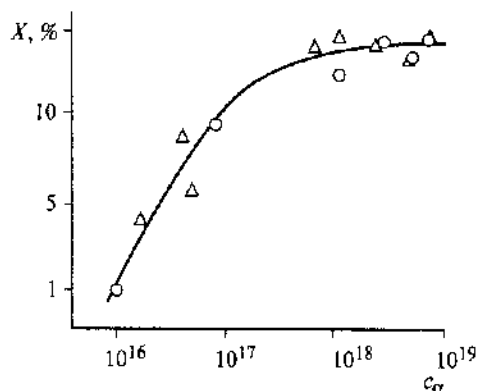
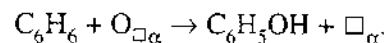


Рис. 8.25. Зависимость конверсии бензола ( $X$ ) от концентрации  $\alpha$ -кислорода на цеолитах ZSM-5 состава Fe-Si ( $\Delta$ ) и Fe-Al-Si ( $\circ$ ) при 350 °C

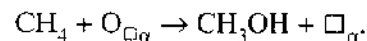
лее активных катализаторов, содержащих 2% Fe, количество  $\alpha$ -кислорода может достигать 100 мкмоль/г. Концентрацию  $\alpha$ -кислорода можно изменять, меняя содержание железа в пределах нескольких порядков.

При низкой температуре (25 °C)  $\alpha$ -кислород реагирует с бензолом с образованием фенола. В пределах точности эксперимента количество образовавшегося фенола соответствует количеству  $\alpha$ -кислорода, полученного из  $N_2O$ .



Полученные результаты говорят об участии  $\alpha$ -кислорода в образовании фенола.

Интересно отметить, что аналогичное «титрование» при 25 °C удалось осуществить и с помощью метана.



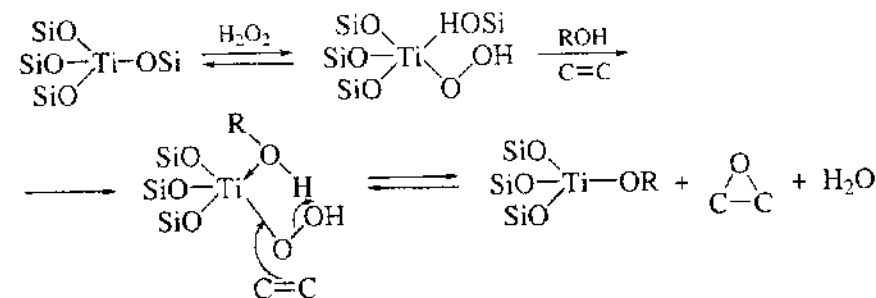
При этом количественно образуется метанол, однако, в отличие от окисления бензола в фенол, при высокой температуре каталитическое окисление метана в метанол не происходит.

Применение физических методов, особенно мёссбауэровской спектроскопии, позволило показать, что железо не образует фазу оксида на внешней поверхности частичек цеолита и не входит в его кристаллическую решетку. Наиболее вероятно, что  $\alpha$ -центры представляют биядерные комплексы Fe---O---Fe во внутрикристаллическом пространстве цеолита. При адсорбции кислорода железо окисляется до  $Fe^{3+}$ , при десорбции оно восстанавливается до  $Fe^{2+}$ .

**Парциальное окисление с помощью  $H_2O_2$ .** Другим относительно дешевым окислителем является  $H_2O_2$ . В 1986 г. в итальянской компании «Энихсм» было открыто каталитическое действие титаносиликалитов на жидкофазное парциальное окисление с помощью  $H_2O_2$ .

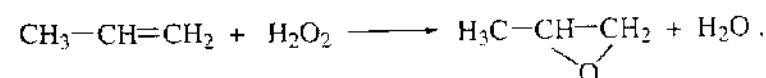
Силикалит – это цеолит типа ZSM, практически не содержащий  $Al_2O_3$  (см. разд. 6.4). Ti-силикалит сочетает преимущества высокой координационной способности  $Ti^{4+}$ , а также гидрофобности и молекулярно-ситовых свойств силикалитной матрицы  $SiO_2$ . Атом титана изоморфно замещает атом кремния в тетраэдрической решетке и вследствие несколько большего размера может легко координировать дополнительно один или два добавочных лиганда даже без разрыва Ti—O—Si-связи. Наиболее распространенный Ti-силикалит TS-1 содержит 1.1% Ti с валентным состоянием 4+. Избыток  $TiO_2$  в Ti-силикалите снижает селективность в реакциях окисления из-за разложения  $H_2O_2$  и образования смолы из органического соединения.

При взаимодействии пероксида водорода и растворителя на поверхности титаносиликалита, по данным ЭПР, ИК- и рамановских спектров, образуются гидропероксидные, пероксидные и супероксидные группы. В метаноле в качестве растворителя реакция протекает быстрее, чем в других спиртах ROH и в апротонных растворителях. Это объяснено образованием Ti(IV)-гидропероксидных комплексов, в которых координация ROH способствует переходу атома кислорода к олефину. На приведенной ниже схеме стрелками указано смещение электронной плотности.



В образовании пероксокомплексов участвует ~16% атомов Ti в силикалите TS-1. Последний на схеме пероксокомплекс  $Ti(SiO_3)_2O_2H \cdot ROH$ , возможно, определяет активность Ti-силикалита в окислении органических соединений. Большое значение в формировании активности имеет гидрофобность поверхности. Использование безводного  $H_2O_2$  в реакциях каталитического окисления *n*-октана и эпоксилирования гексена-1 в 10–20 раз повышает активность TS-1.

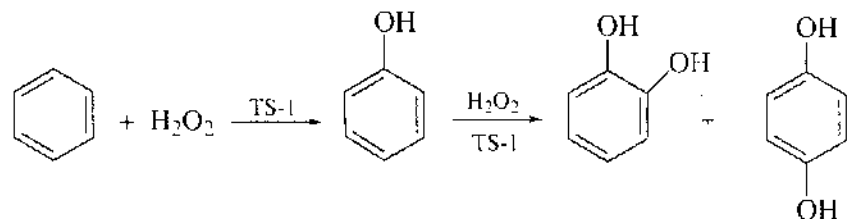
На Ti-силикалитах было селективно осуществлено жидкофазное эпоксилирование олефинов, в том числе превращение пропилена в пропиленоксид (оксид пропилена)



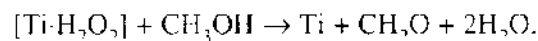
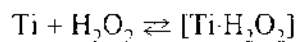
которое не удавалось при окислении пропилена молекулярным  $O_2$ . Селективность достигает 98% при конверсии 95%. Побочные продукты получают при взаимодействии пропиленоксида с  $H_2O$ ,  $H_2O_2$  или  $CH_3OH$  с раскрытием эпоксидного цикла; продукты аллильного окисления полностью отсутствуют.

Эпоксидированию на Ti-силикате подвергаются и высшие олефины. Для изомеров бутена найден следующий ряд реакционной способности: изобутилен > *цис*-бутен-2 > *транс*-бутен-2 > бутен-1. Ненасыщенные соединения с функциональными группами, например аллиловый спирт, метилметакрилат, диаллиловый эфир и другие, также селективно образуют эпоксиды.

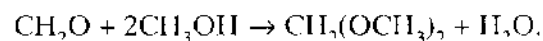
Бензол на TS-1 с помощью  $H_2O_2$  селективно гидроксيليруется в фенол. Реакция протекает в избытке фенола в присутствии органического растворителя и воды. Из фенола далее можно получить тем же методом пирокатехин и гидрохинон в соотношении 1:1.



При окислении метанола с помощью  $H_2O_2$  селективно при низкой конверсии получают  $CH_2O$  и диметилформаль. Муравьиная кислота не образуется. Реакцию можно осуществить стадийно:

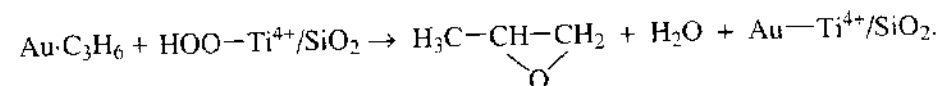
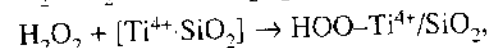
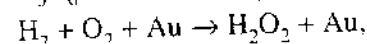
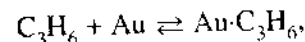


Диметилформаль образуется по некаталитической реакции



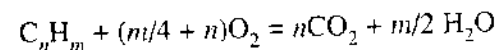
Скорость окисления высших спиртов с помощью  $H_2O_2$  в альдегиды выше, чем в случае метанола, а селективность окисления в альдегиды несколько ниже, однако при низких конверсиях из пропанола можно получить пропионовый альдегид и ацеталь с селективностью до 95%. Вторичные спирты селективно окисляются в кетоны практически без образования других продуктов.

Вероятно, селективные реакции с помощью  $H_2O_2$  протекают с промежуточным образованием свободных радикалов  $HO_2^{\cdot}$  и  $OH^{\cdot}$ . Этим объясняется и повышение селективности при проведении восстановительного окисления – окисления смесями  $H_2 + O_2$ . В этом случае титановые системы также показали высокую селективность. На катализаторе  $Eu_3-Ti(acac)_2-PtO_x/SiO_2$  был получен фенол при одностадийном синтезе из смесей бензола,  $H_2$  и  $O_2$  при 40 °С. На  $Au/TiO_2$  при 140 °С протекало эпоксидирование пропилена смесью  $H_2 + O_2$  с селективностью до 90%. При тех же температурах (100–150 °С) было осуществлено эпоксидирование пропилена смесью  $H_2 + O_2$  на  $Au-Ti-MCM-41$  и  $Au-Ti-MCM-48$ . Предполагают, что Au активирует олефин, вероятно в виде π-аллильного-комплекса, а Ti участвует в стабилизации пероксокомплексов. Реакция протекает по следующему механизму:



## 8.10. ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Катализаторы.** Глубокое каталитическое окисление углеводородов до  $CO_2$  и  $H_2O$

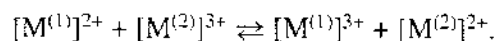


применяется в промышленности для двух основных целей: 1) для очистки выхлопных газов промышленности и транспорта от органических примесей и 2) вследствие очень высокой экзотермичности (в некоторых случаях выше 4000 кДж/моль) для получения каталитических источников тепла (каталитическое горение). В обоих случаях требуется обеспечить максимально полное окисление до  $CO_2$  и  $H_2O$  (сгорание). Наиболее распространенными и универсальными катализаторами глубокого окисления являются металлы платиновой группы (Pt, Pd, Rh), нанесенные на различные носители:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , активированный уголь, асбест и др.

Вследствие дороговизны платиновых металлов, а иногда отравляемости примесями в качестве катализаторов используют также оксиды переход-

ных металлов, в особенности оксиды Mn, Cr, Fe, Co и др. Этот первоначальный подбор производится на основе рассмотренных нами ранее корреляций. Например, в ряду оксидов переходных металлов 4-го периода соблюдается двухпиковая зависимость с максимумами на оксидах кобальта и хрома (см. рис. 7.14). Наблюдается корреляция активности с проводимостью: оксиды — *n*-полупроводники — более активны. Наблюдается и корреляция с энергией связи металл–кислород (разд. 8.4): чем ниже энергия связи, тем выше каталитическая активность. Наконец, отмечается связь с кислотностью поверхности. Повышение кислотности облегчает разложение поверхностных карбонатов и карбоксилатов, десорбцию кислых продуктов ( $\text{CO}_2$ ) и, следовательно, способствует повышению активности.

Различные более сложные соединения на основе оксидов переходных металлов часто бывают активнее простых оксидов. Среди них особенно часто применяют шпинели: бинарные оксиды с плотнейшей кубической элементарной решеткой вследствие их химической и термической стойкости. Общая форма шпинелей  $\text{M}^{(1)}\text{M}_2^{(2)}\text{O}_4$ , где  $\text{M}^{(1)} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ , а  $\text{M}^{(2)} = \text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ . Часто применяют в качестве катализаторов глубокого окисления шпинели  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и др. Их получают смешением солей или гидроксидов двух металлов, последующим прокаливанием при высокой температуре и нанесением на носители обычно методом пропитки. Структура шпинели характеризуется наличием двух подрешеток: тетраэдрической  $[\text{M}^{(2)}\text{O}_4]$  и октаэдрической  $[\text{M}^{(1)}\text{O}_6]$ . Заполненные и незаполненные октаэдрические вакансии чередуются, образуя цепочки. В нормальных и обращенных шпинелях остаются пустоты в обеих подрешетках, не заполненные катионами. Может быть и переход ионов между подрешетками типа

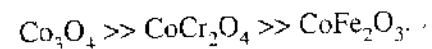


В условиях катализа ионы металла часто меняют заряд, появляются анионные вакансии и другие дефекты, изменяются энергия связи металл–кислород и координация поверхностных ионов металла. При перестановке трехвалентные ионы могут перейти в двухвалентные и далее в металл, что приводит к потере каталитической активности. Смешанные шпинели устойчивее простых оксидов. Кобальтит кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  активнее хромита кобальта  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , но в условиях глубокого окисления углеводородов он достаточно быстро теряет активность, переходит в  $\text{CoO}$  и далее в металлический кобальт, тогда как  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  может работать, не теряя активности, длительное время.

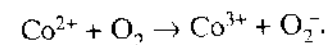
Часто применяют также в качестве катализаторов глубокого окисления перовскиты  $\text{M}^{(1)}\text{M}^{(2)}\text{O}_3$  — смешанные оксиды, кристаллизующиеся в ромби-

ческой сингонии, где  $\text{M}^{(1)} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ , а  $\text{M}^{(2)} = \text{Ti}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Th}^{4+}, \text{Pb}^{4+}, \text{Mn}^{4+}$ . Для структуры перовскита характерно наличие тетраэдров  $[\text{M}^{(2)}\text{O}_4]$ , атомы других металлов располагаются в пустотах между тетраэдрами. Соединения типа  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ , где Ln — редкоземельный элемент, например La, Pr или Nd, оказались активнее платины в глубоком окислении; манганиты и кобальтиты других металлов по активности близки к Pt. В отличие от таких катализаторов, как  $\text{Co}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , перовскиты устойчивы вплоть до 1000 °C и сохраняют свою кристаллическую структуру в условиях окислительно-восстановительных процессов при реакции глубокого окисления.

Изучение каталитической активности иона кобальта при включении его в различные структуры — шпинели и перовскиты — в глубоком окислении метана показало, что на этих системах —  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ,  $\text{CoLaO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_3$  — структура матрицы мало влияет на активность, отнесенную к иону кобальта. Шпинели и перовскиты обладали примерно одинаковой активностью. Сравнение активности шпинелей ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , хромита и феррита Co) показало следующий ряд активности:



Следует отметить особую роль кобальта в различных соединениях среди катализаторов окислительно-восстановительных реакций. Это относится не только к гетерогенному, но и к гомогенному катализу и объясняется особой устойчивостью структуры  $\text{Co}^{3+}$ . Трехвалентный кобальт в октаэдре находится в сильном поле лигандов (конфигурация  $t_{2g}^6 e_g^1$ ) и показывает максимальную энергию стабилизации кристаллическим полем. При переносе электрона в результате окислительно-восстановительного процесса (а такой перенос может быть облегчен благодаря присутствию в системе другого катиона переходного металла)  $\text{Co}^{3+}$  переходит в  $\text{Co}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $t_{2g}^6 e_g^2$ . Один электрон забрасывается на верхнюю  $e_g$ -орбиталь. Эта система неустойчива, по свойствам близка к свободному радикалу и при комплексообразовании образует свободные радикалы, например:



Благодаря этому облегчается самая трудная, первая, стадия активации углеводорода — отщепление атома H. После осуществления каталитического цикла система возвращается в устойчивое состояние  $\text{Co}^{3+}$ .

Применяют и более сложные катализаторы. При этом могут формироваться новые дефекты или, наоборот, может происходить упорядочивание существующих дефектов. Например, при введении ионов Li в кобальт-мар-

ганцевую шпинель  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  ионы Li замещают часть ионов Mn в октаэдрической подрешетке с образованием  $\text{Co}^{2+}[\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x]_4\text{O}_4^{2-}$ , а в обратной шпинели  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  эти ионы образовывали фазу переменного состава  $\text{Co}^{3+}[\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x\text{Co}^{3+}]_4\text{O}_4^{2-}$ . Добавление иона Li искажало решетку марганцевых шпинелей, но новые фазы не образовывались.

Добавки малых количеств (0,01–0,1%) платины или палладия повышают активность и в особенности устойчивость оксидных катализаторов глубокого окисления. В их присутствии ускоряются процессы окисления и восстановления оксидной решетки, в результате чего можно избежать перерасхода оксида. Следует также учесть, что на Pt органические вещества способны кроме окисления подвергаться дегидрированию и расщеплению, что позволяет облегчить самый трудный акт каталитического окисления органических соединений – отщепление первого атома водорода.

Одним из лучших носителей для металлов (Pt, Pd) и оксидов переходных металлов является  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Он устойчив в интервале 250–900 °C, механически прочен и обеспечивает стабильную работу катализаторов глубокого окисления. Однако близость радиуса ионов  $\text{Al}^{3+}$  к радиусу других трехвалентных ионов приводит к тому, что, например, в структуре шпинели  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ион  $\text{Al}^{3+}$  замещает ион  $\text{Cr}^{3+}$ , что приводит к дезактивации катализатора. Поэтому для  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  предпочтительным носителем будет  $\text{SiO}_2$ .

Для увеличения удельной поверхности и обеспечения доступа реагентов в условиях реакции, особенно при больших скоростях потока, используют носители специальной формы. Среди них – керамические пористые шарики, керамические блоки со сквозными сотовыми каналами, волокнистые носители (асбест, стеклянные, керамические, каолиновые волокна, в последнее время – стеклотканые материалы). В таких структурах чаще всего на керамический блок или стекловолокно наносят  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а на последний – уже активный оксид, т.е. получается трехслойная система.

**Кинетика и механизм.** Высокая экзотермичность глубокого окисления затрудняет реализацию изотермических стационарных режимов и точного кинетического эксперимента. Реакции глубокого окисления отличаются сложной стехиометрией, исключаящей, как правило, поэтапное исследование реакции. Осложнением является и возможность гетерогенно-гомогенного катализа, выхода реакции в объем (см. об этом в разд. 11.5).

В литературе можно найти много эмпирических кинетических уравнений глубокого окисления, чаще всего они выражены в виде аппроксимаций степенного уравнения

$$r = kp_{\text{O}_2}^n p_{\text{C}_n\text{H}_m}^m \quad (8.30)$$

или дробно-рационального уравнения типа уравнения Ленгмюра–Хиншелвуда

$$r = kp_{\text{O}_2}^n p_{\text{C}_n\text{H}_m}^m / (1 + p_{\text{O}_2}^n p_{\text{C}_n\text{H}_m}^m). \quad (8.31)$$

Эти уравнения служат не столько для выяснения механизма, сколько для конструирования реакторов в некотором интервале парциальных давлений реагентов. В большинстве случаев такие реакторы предназначены для газоочистки и поэтому функционируют при малых концентрациях органического вещества в смеси. В этих условиях часто наблюдается первый порядок по органическому веществу. Например, при глубоком окислении малых количеств *n*-пентана при 240–350 °C на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было получено кинетическое уравнение

$$r = kp_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \quad (8.32)$$

с энергией активации 49 кДж/моль. На больших зернах катализатора процесс переходит во внутридиффузионную область и энергия активации снижается до 24,5 кДж/моль. Ниже 180 °C реакция тормозится водяным паром.

$$r = kp_{\text{C}_5\text{H}_{12}} / (1 + p_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (8.33)$$

Измерения кинетического изотопного H–D-эффекта показывают, что наиболее медленная стадия глубокого окисления алканов – разрыв первой C–H-связи.

Изучение В.В. Поповским глубокого окисления бензола и других углеводородов на оксидах Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn показало, что оно описывается степенным кинетическим уравнением с торможением одним или двумя продуктами CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

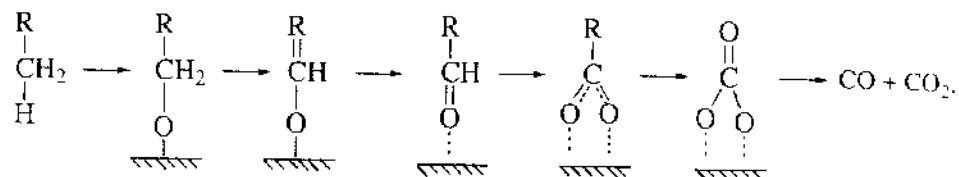
$$r = kp_{\text{C}_6\text{H}_6} / (1 + p_{\text{прод}})^2. \quad (8.34)$$

В некоторых случаях получаются уравнения типа уравнения Марса – Ван Кревелена (8.7). Специфика кинетики глубокого каталитического окисления заключается в многообразии кинетических моделей для окисления в разных условиях. Это, очевидно, обусловлено широким спектром возможных промежуточных форм и различной прочностью их связей.

Промежуточные поверхностные соединения в глубоком окислении изучали методами ИК-спектроскопии и ЭПР. В большинстве случаев предшественниками CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O являются поверхностные карбоксилаты: формиаты, ацетаты, бензоаты. Об их спектрах поглощения см. разд. 6.2. Для окис-



ления различных углеводородов на оксидах (например, на  $MgCr_2O_4$ ) была предложена схема последовательных превращений. Каждый углеводород реагирует по слабейшей C—H-связи с поверхностным решеточным кислородом, в результате чего сначала образуется алкоксигруппа, затем карбонильные соединения, карбоксилаты и, наконец, CO и  $CO_2$ .



Промежуточные соединения, получающиеся на более ранних стадиях, наблюдаются для более реакционноспособных углеводородов (пропан, изобутан, изобутилен, толуол), а для менее реакционноспособных (метан, этан, бензол) наблюдаются промежуточные комплексы – карбоксилаты и карбонаты – на последних стадиях цепочки из-за более высокой температуры реакции.

К глубокому окислению приводят также «продукты уплотнения» – органическая пленка, образующаяся при разложении органических соединений на поверхности. В ИК-спектрах такая пленка характеризуется полосой при  $1590\text{--}1605\text{ см}^{-1}$ . Это колебания  $\text{—C=C—}$  связи в полиеновом комплексе  $[\text{—C=C—C=C—}]_n$ . С повышением температуры частота поглощения полиена сдвигается от  $1605$  до  $1590\text{ см}^{-1}$ , что объясняется их полимеризацией и образованием ароматических колец. Полиеновые комплексы устойчивы. Обычно они отравляют катализатор, но промежуточные соединения – полиены с C=O- и COOH-группами – могут катализировать окисление. При дальнейшем окислении они сгорают до  $CO_2$  и  $H_2O$ .

Хотя при глубоком окислении органических соединений чаще всего в ИК-спектрах обнаруживают поверхностные карбоксилаты и карбонаты, маршрут образования  $CO_2$  через эти комплексы не является основным. Скорость их разложения значительно меньше скорости каталитической реакции. При низкой температуре, по-видимому, реализуется другой маршрут с участием промежуточных веществ, которые трудно идентифицировать из-за малых времен жизни. Скорее всего, это радикальные или пероксидные продукты. Глубокое окисление протекает по радикальному, а в ряде случаев – по гетерогенно-гомогенному механизму. При высокой температуре возможен также полный распад органической молекулы на поверхности до  $C_{адс}$  и  $H_{адс}$  и дальнейшее окисление  $C_{адс}$  до  $CO_2$ , а  $H_{адс}$  до  $H_2O$ .

**Выделение и распространение тепла.** Количество тепла, выделяющееся на поверхности при протекании экзотермической реакции, определяется скоростью реакции (в кинетической области) или скоростью диффузии (в диффузионной области). Эта задача рассмотрена Д.А. Франк-Каменецким. Стационарная температура поверхности устанавливается тогда, когда скорость тепловыделения равна скорости теплоотвода. В зависимости от соотношения этих скоростей существуют режимы глубокого окисления двух типов: 1) почти изотермический с малыми разогревами и небольшими абсолютными скоростями реакции и 2) почти адиабатический, соответствующий очень быстрому протеканию реакции с большими разогревами – режим горения. В переходной области наблюдается нестационарный режим воспламенения. Сначала реакция идет с небольшой скоростью и медленным саморазогревом, а затем начинает резко самоускоряться, происходят «срыв» изотермического режима и переход его в адиабатический (рис. 8.26).

Условия перехода от одного термического режима к другому можно описать соотношением двух величин: временем реакции  $t_r$  (обратно пропорциональным скорости реакции) и временем тепловой релаксации  $t_q$ ,

$$t_q = C_p V / \alpha S, \quad (8.35)$$

где  $C_p$  – объемная теплоемкость газовой смеси при постоянном давлении,  $V$  – объем системы,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи в окружающую среду,  $S$  – поверхность охлаждения.

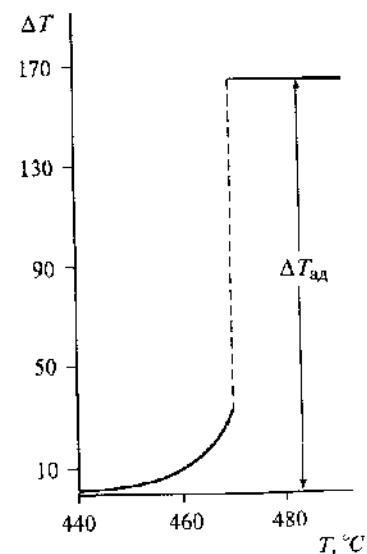


Рис. 8.26. Зависимость разогрева ( $\Delta T$ ) реактора в условиях реакции глубокого окисления от температуры

$\Delta T_{ад}$  – адиабатический разогрев

В динамической системе (поток реагирующих газов через неподвижный слой катализатора) время  $t_q$  определяется потерями тепла, уносимого отходящими газами и продуктами реакции, и теплоотводом через окружающие стенки. Для стационарного режима на длинном слое катализатора уравнения материального и теплового баланса следующие:

$$u dc/dx = -r, \quad (8.36)$$

$$\frac{uC_p}{C_s} \frac{dT}{dx} = \frac{Q}{C_s} r - \frac{T - T_0}{t_q}, \quad (8.37)$$

где  $u$  – линейная скорость газового потока;  $Q$  – тепловой эффект реакции;  $r$  – скорость реакции, зависящая от температуры  $T$  и концентрации  $c$  в данном месте реактора  $x$ ;  $C_s$  – объемная теплоемкость слоя катализатора,  $T_0$  – эффективная температура обогрева реактора.

Для простейшего случая – реакции первого порядка – имеем

$$r = kc = c/t_p T \quad (8.38)$$

или

$$\frac{Qc}{C_s} = (T - T_0) \frac{t_p T}{t_q} = \varphi T. \quad (8.39)$$

Величина  $Qc/C_s = \Delta T_{\text{адиаб}}$  – адиабатический разогрев при полном сгорании вещества.

При небольших концентрациях реагирующих веществ, т.е. при малой теплонапряженности в реакторе, имеем

$$(Q/C_s)C_0 = \varphi T_{\text{max}}, \quad (8.40)$$

где  $T_{\text{max}}$  – максимальная температура в начале слоя. Максимальный разогрев в кинетической области

$$(T_{\text{max}} - T_0) \approx RT^2/E, \quad (8.41)$$

где  $E$  – энергия активации.

Критические условия, определяющие возможность режима гетероген-

ного горения, следующие:

$$\Delta T_{\text{адиаб}} > \frac{RT_0^2}{E} \frac{C_s}{C_p} \frac{t_p}{t_q}. \quad (8.42)$$

Теоретический анализ экзотермических режимов позволяет выбрать условия, обеспечивающие протекание реакции в кинетической области с малыми разогревами и в диффузионной области – с большими разогревами.

**Каталитическое горение.** Каталитическое горение применяется в каталитических источниках тепла. Универсальными катализаторами горения являются металлы платиновой группы, нанесенные в высокодисперсной форме на термостойкие носители. В малых источниках тепла – каталитических грелках – получили распространение оксиды переходных металлов и их различные комбинации, шпинели и перовскиты.

В СССР производили каталитические грелки для рыбаков и охотников, а также обогреватели для запуска автомобилей в условиях Сибири и Крайнего Севера мощностью до 1 кВт, разработанные в Институте химической физики. В их основе лежит кобальт-хромовый оксидный катализатор, нанесенный на кремнеземное стекловолокно. В условиях работы исходный катализатор превращается в смесь двух шпинелей –  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . На таком катализаторе можно осуществлять горение как бензина (неэтилированного), так и природного или сжиженного газа. К достоинствам такого обогревателя (кроме универсальности по отношению к сжиганию различных топлив) относятся также высокая активность, автономность работы, продолжительность работы до 10 000 ч, пожаро- и взрывобезопасность.

В последнее время обращено внимание на экологическую чистоту каталитического горения топлив по сравнению с некаталитическим горением. При некаталитическом факельном сжигании топлива за счет высоких температур (1500 °С и выше) при окислении азота воздуха образуется токсичный для человека газ  $\text{NO}$  (или  $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), концентрация которого может превысить 1500 млн<sup>-1</sup>. Оксиды азота получают также из связанного азота, входящего в состав азотсодержащих соединений топлива. Их содержание в факельных газах можно снизить за счет снижения соотношения воздух : горючее путем, например, посекционного введения воздуха, но это усложняет и удорожает систему. Одним из наилучшим способом снижения температуры и соответственно концентрации  $\text{NO}_x$  является каталитическое горение топлива.

Катализаторы горения топлив должны обеспечивать полное окисление высококонцентрированных смесей углеводородов в условиях, близких к стехиометрии, должны обладать высокой термостойкостью и устойчивостью по отношению к каталитическим ядам, содержащимся в топливе. Эко-



Рис. 8.27. Блочный катализатор сотовой структуры, выпускаемый предприятием «КерамЭк»

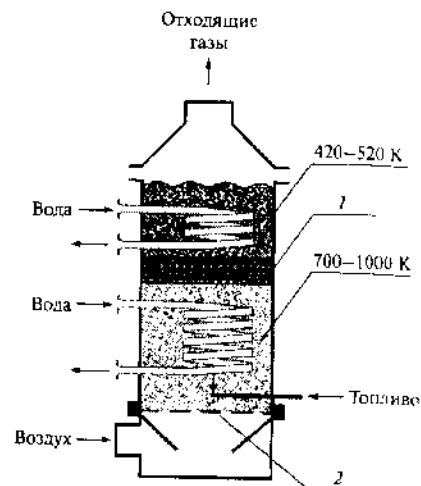


Рис. 8.28. Принципиальная схема неизотермического каталитического генератора тепла с кипящим слоем

1 – неизотермическая насадка, 2 – газораспределительная решетка

логическая чистота сжигания должна быть обеспечена не только в отношении  $\text{NO}_x$ , но и в отношении CO и канцерогенов в газах после сжигания топлива. Понижение температуры горения в газовых турбинах в присутствии катализаторов позволило снизить температуру горения до 900–1200 °С, что привело к снижению концентрации  $\text{NO}_x$  в отходящих газах от 150 до 2 мг<sup>л</sup>. В модельных котельных установках с каталитическим сжиганием газового потока достигается десятикратное снижение выбросов  $\text{NO}_x$  от 150 до 15 мг<sup>л</sup>.

В Институте катализа СО РАН разработан ряд конструкций каталитических источников тепла большой мощности. В установках для обогрева помещений применяется керамический блочный катализатор в виде призм или цилиндров, имеющих разнообразие формы и размеры каналов, с низким гидравлическим сопротивлением (рис. 8.27). На керамику наносят  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а на последний – активный компонент: металл или оксид, чаще всего оксиды Cu и Cr. Применяют и волокнистые алюмосиликатные носители.

В другой конструкции беспламенное сжигание топлив происходит на поверхности частиц оксидного катализатора, находящихся в кипящем слое (рис. 8.28). Кипящий слой образуется при подъеме частиц катализатора воздухом, топливом и продуктами сгорания. В таком слое осуществляется сгорание смесей топлива и воздуха в соотношениях, близких к стехиометрии. Использование кипящего слоя катализатора позволяет проводить технологические процессы при высокой тепловой нагрузке и низкой темпера-

туре в зоне сгорания за счет совмещения процессов тепловыделения и теплосъема в едином слое катализатора. При этом не требуется дорогостоящая очистка дымовых газов от оксидов азота.

## 8.11. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ

**Токсичность выхлопных газов автомобилей.** Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания являются главным источником вредных загрязнений атмосферы. По масштабу вредного действия они значительно превышают загрязнения от отходящих газов промышленности и электростанций. Примерный состав отработанных газов бензиновых двигателей приведен в табл. 8.2.

Состав газов, естественно, изменяется в зависимости от типа двигателя и, в особенности, от характера топлива. После каталитического крекинга бензин содержит больше алканов, после риформинга – больше ароматических соединений. Большая часть газов, приведенных в таблице, не имеет цвета и запаха. В 1990 г. общее количество выхлопных газов, загрязняющих атмосферу в мире, составило 242 млн т, в том числе 172 млн т за счет автомобилей. Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания вызывают более 70% детских болезней. По этой же причине на 7% в год растет число заболеваний раком легких, а также число спонтанных выкидышей. Согласно некоторым оценкам, 68% болезней человечества вызвано вдыханием загрязненного воздуха.

Таблица 8.2. Состав отработанных газов бензиновых двигателей

Компоненты	Максимальная концентрация, % (об.)	Токсичность
$\text{N}_2$	74–77	Нетоксичный
$\text{H}_2\text{O}$	3.0–5.5	»
$\text{O}_2$	0.2–5.0	»
$\text{CO}_2$	0.5–12	»
CO	0.2–5.0	Токсичный
$\text{NO}_x$	0–0.8	»
$\text{SO}_2$	0.02–0.1	»
Алканы	0–1.2	»
Олефины	0–1.6	»
Ароматические соединения	0–0.4	Канцерогенный
Сажа	0–0.4 г/м <sup>3</sup>	Сильноканцерогенный
Бензолпирен	до 20 мг/л <sup>л</sup>	«

Основными загрязняющими компонентами автомобильных газов являются негоревшие углеводороды ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ), CO и оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ). Взаимодействие  $\text{NO}_x$  с углеводородами под действием солнечной радиации вызывает появление фотохимического смога. Именно поэтому выхлопные газы особенно вредны в плохо продуваемых городах с большим количеством солнечной радиации, таких, как Лос Анжелес, Алма-Ата, Тбилиси.

Основными методами уменьшения токсичности выхлопных газов автомобилей являются улучшение конструкции двигателей, введение электронных устройств регулировки состава газов, улучшение качества топлива и, в особенности, применение катализаторов для очистки. Начало работ по каталитической очистке относится еще к 1920-м годам, а систематические исследования в этой области начались в 1949 г. с работ Э. Гудри (США), одного из авторов каталитического крекинга. Широкое внедрение результатов этих исследований началось в конце 1970-х годов после того, как правительство США ввело нормы на эмиссию трех вредных компонентов в автомобильных газах: CO,  $\text{C}_x\text{H}_y$  и  $\text{NO}_x$ , а Конгресс США принял закон о чистом воздухе. С тех пор нормы на выброс токсичных веществ непрерывно ужесточаются. Вслед за США нормирование было введено в Японии и в Западной Европе. На рис. 8.29 показано снижение норм допустимых выхлопов  $\text{NO}_x$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$  и CO в Западной Европе за последние 30 лет. В настоящее время нормы во многих странах по углеводородам ниже 0.2 г/км, по CO ниже 2 г/км, по  $\text{NO}_x$  ниже 0.15 г/км. В 2004 г. в США планируется снижение допустимых выхлопов по  $\text{C}_x\text{H}_y$  до 0.05 г/км, по CO до 1 г/км, по  $\text{NO}_x$  до 0.04 г/км. Особенно жесткие нормы приняты в Калифорнии как из-за обилия автомобилей, так и из-за обилия солнца и, следовательно, возможности образования фотохимического смога.

Принятие мер по снижению вредных выбросов, в первую очередь путем применения катализаторов, за 25-летний период их применения снизило уровень выбросов неполного сгорания более чем в 10 раз, а по  $\text{NO}_x$  – в 5 раз. Все вновь выпускаемые в США, Японии и Западной Европе автомо-

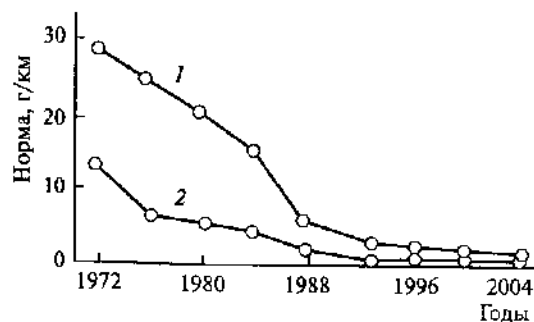
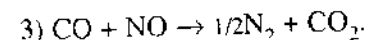
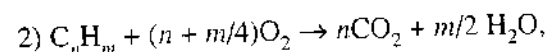
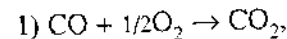


Рис. 8.29. Изменение норм допустимых выхлопов в отходящих газах автомобилей (Западная Европа)  
1 - CO, 2 -  $\text{C}_x\text{H}_y + \text{NO}_x$

били снабжены каталитическими дожигателями. Следует отметить хорошо отлаженную процедуру введения стандартов, комплексный подход к их реализации, предусматривающий также законодательные и экономические санкции на качество топлив и масел, систему поощрений за малотоксичный выхлоп и т.д. Комплексный подход к проблеме требует также высокого уровня организации процесса горения в цилиндрах двигателя, электронизации управления двигателем для поддержания постоянного соотношения топливо : воздух, наличия топлива, не содержащего свинец.

Жесткие нормы на выхлопы были приняты также в СССР и России, однако эти нормы, как правило, не выполняются. Следует отметить отсутствие каталитических дожигателей и крайне низкий уровень технического обслуживания автомобилей в России. Низкий уровень жизни людей и – как следствие – длительный срок эксплуатации автомобилей приводят к многократному превышению токсичности по сравнению с нормированными показателями.

**Катализаторы обезвреживания выхлопных газов бензиновых двигателей.** Очистку отходящих газов бензиновых двигателей осуществляют в каталитических нейтрализаторах (дожигатели). На катализаторах обезвреживания протекает большое число реакций, но основными являются три: окисление CO, дожигание углеводородов до  $\text{CO}_2$  и восстановление оксидов азота:



Горение топлива в двигателе – это принципиально нестационарный процесс, причем температура отходящих газов изменяется от 200 до 1000 °С, а состав газовой смеси – от окислительной («бедной», с избытком кислорода) к восстановительной («богатой», с недостатком кислорода). В этих условиях лучшими и практически единственными катализаторами, несмотря на их дороговизну, являются благородные металлы: Pt, Pd, Ru, Rh. По активности в трех основных реакциях они располагаются следующим образом:

реакция (1) – Pd ≈ Rh > Pt > Ru,

реакция (2) – Pt > Pd > Rh > Ru,

реакция (3) – Ru > Rh > Pt > Pd.

По совокупности каталитических свойств на первом месте стоит родий.

Со временем эффективность катализаторов снижается. Основные причины снижения эффективности платиновых и родиевых катализаторов следующие:

- 1) спекание после длительной работы, когда размер микрокристалликов Pt и Rh возрастает от 1–5 до 100–500 нм;
- 2) образование высших оксидов металлов в окислительной атмосфере, например  $Rh_2O_3$ , который при взаимодействии с носителем образует  $RhAlO_3$ ;
- 3) расслоение металлов в катализаторе, приводящее, в частности, к концентрированию Rh в приповерхностном слое;
- 4) отравление ядами (Pb, S, P, Zn).

В России наиболее важным фактором является дезактивация катализатора за счет отравления свинцом, который присутствует в этилированном бензине в виде  $Pb(C_2H_5)_4$ . Неэтилированный бензин применяют лишь в нескольких крупных городах. Однако даже в этих городах трудно избежать заполнения баков автомобилей этилированным бензином где-либо за городом, а это приводит к отложению свинца в виде  $PbO$  на поверхности катализатора и к выводу из строя дожигателя.

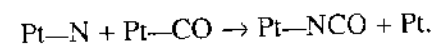
Таким образом, необходимыми условиями успешной работы каталитических нейтрализаторов являются хорошо отрегулированный двигатель и неэтилированный бессвинцовый бензин.

Большое число попыток заменить благородные металлы оксидами переходных металлов не увенчались успехом. В жестких условиях горения в двигателях оксиды не выдерживают циклических режимов с переменной температурой, перевосстанавливаются или переокисляются, или спекаются. Однако введение оксидных добавок в катализаторы на основе благородных металлов позволило в ряде случаев снизить содержание последних ниже 0,06% и улучшить их качество. Так, добавки  $SiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO$ ,  $BaO$ ,  $Cr_2O_3$  препятствуют спеканию металла; редкоземельные оксиды стабилизируют  $\gamma$ - или  $\chi$ -форму  $Al_2O_3$ ; добавки  $CeO_2$ ,  $CoO$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_3$  являются посредниками в передаче кислорода металлу. По-видимому, добавки этого последнего типа особенно важны для работы катализатора в нестационарных условиях.

В.Ю. Бычков в Институте химической физики показал, что в каталитической системе  $Pt-V_2O_5$  удается заметно снизить температуру начала окисления метана по сравнению с Pt или  $V_2O_5$ . При этом образуется неравновесная система состава  $V_2O_4$ , но с кристаллической структурой  $V_2O_5$ , по которой осуществляется быстрый транспорт кислорода к центрам окисления углеводорода. Такие системы особенно важны для начала работы катализатора при низкой температуре. Особенно часто применяется добавка  $CeO_2$ . Состав одного из катализаторов фирмы «Форд»: 19%  $Al_2O_3$ , 1,6%

$NiO$ , 0,7%  $CeO_2$ , 0,15% Pt, 0,015% Rh. Здесь  $CeO_2$  является и стабилизатором, и поставщиком кислорода.

ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия NO с CO на нанесенных Pt-, Pd-, Ir-, Rh- и Ru-катализаторах позволило обнаружить ряд полос поверхностных соединений. Стабильные полосы при 2210–2320  $cm^{-1}$  относятся к колебаниям изоцианатной NCO-группы, которая образуется в результате взаимодействия адсорбированных атомов азота и молекул CO.



На разных металлах зарегистрированы также группы NO, NO<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NNO, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO (линейные и мостиковые карбонилы и дикарбонилы), CN, OCN и др. В качестве побочного продукта образуется N<sub>2</sub>O. Кинетическое и ИК-спектроскопическое *in situ* исследование восстановления NO и окисления CO на нанесенном платиновом катализаторе позволило В.А. Матьшаку предложить обобщенный механизм этих реакций:

- 1)  $CO + Pt_1 \rightleftharpoons Pt_1-CO$
- 2)  $Pt_2 + NO \rightleftharpoons Pt_2-NO$
- 3)  $Pt_2 + Pt_2-NO \rightarrow Pt_2-N + Pt_2-O$ ,
- 4)  $Pt_1-CO + Pt_2-N \rightarrow Pt_1 + Pt_2-NCO$ ,
- 5)  $Pt_2-NCO + Pt_2-NO \rightarrow Pt_2-CO_2 + Pt_2 + N_2$ ,
- 6)  $Pt_1-CO + Pt_2-O \rightarrow Pt_1-CO_2 + Pt_2$ ,
- 7)  $Pt_2-CO_2 \rightarrow Pt_2 + CO_2$ ,
- 8)  $Pt_2-N + Pt_2-NO \rightarrow 2Pt_2 + N_2O$ ,
- 9)  $2Pt_2 + O_2 \rightarrow 2Pt_2-O$ ,
- 10)  $Pt_2-N + Pt_2-CO \rightarrow Pt_2-NCO + Pt_2$ ,
- 11)  $Pt_1 + Pt_2-NCO \rightleftharpoons Pt_1-NCO + Pt_2$
- 12)  $Pt_1-NCO + Pt_1-NO \rightarrow Pt_1-CO + Pt_1 + N_2O$ ,

где  $Pt_1$  – активные центры, на которых NO адсорбируется в недиссоциативной форме, а  $Pt_2$  – то же в диссоциативной форме. По-видимому, ключевой промежуточной частицей здесь является изоцианат NCO, который может адсорбироваться как на металле (полосы в ИК-спектре 2230–2240  $cm^{-1}$ ), так и на носителе (полоса 2260  $cm^{-1}$ ) и диффундировать от металла к носителю и обратно. При разложении NCO образуется N<sub>2</sub>. Возможно, что в нестационарном состоянии важно иметь резерв запасенного NCO на носителе, который диффундирует к активным центрам металла и обеспечивает постоянное восстановление NO до N<sub>2</sub>. На чистом носителе изоцианатный комплекс не образуется.

Похожий механизм по ИК-спектрам наблюдается для нанесенных Rh-, Pd-, Ru- и Ir-катализаторов.

**Каталитическое обезвреживание выхлопных газов дизельных двигателей.** Рост производства дизельных двигателей, относительно более быстрых по сравнению с таковыми бензиновых (карбюраторных) двигателей, ставит задачи о необходимости очистки выхлопных газов дизельных двигателей. Выбросы нормируемых продуктов неполного сгорания – CO и углеводородов – дизельными двигателями в 5–10 раз меньше, чем бензиновыми при близких значениях выбросов NO<sub>x</sub>. Однако дизельные двигатели выбрасывают в атмосферу значительные (в среднем 0.3–0.5 г/м<sup>3</sup>) количества сажи – дисперсных частиц, содержащих биологически активные и токсичные соединения, среди которых канцерогены (бензопирен, флуорантен, хризен и др.), альдегиды, сера, азотсодержащие органические соединения, неорганические соединения серы и др.

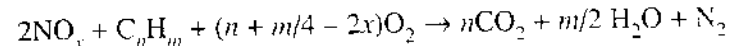
Большие проблемы создает очистка нефти от серы. Дизельное топливо состоит из тяжелых углеводородов с температурой кипения 180–420 °C и именно в этой фракции содержатся сераорганические соединения. При сгорании они образуют SO<sub>2</sub>, который далее в атмосфере окисляется до SO<sub>3</sub> и образует серную кислоту, основной источник кислотных дождей. Для очистки от серы топливо перед сжиганием должно подвергаться гидродесульфуризации (см. об этом в разд. 10.7). В России почти вся добываемая нефть содержит серу, а процессы гидродесульфуризации развиты недостаточно. Поэтому выхлопные газы дизельных двигателей могут содержать до 0.2–0.6% SO<sub>2</sub>. Кроме SO<sub>2</sub> и сажи наблюдаются также повышенные выбросы продуктов деструкции моторных масел, в том числе присадок, вводимых в их состав. Угар масла в дизельных двигателях составляет ~0.5% от расхода дизельного топлива, что в 1.5–2 раза выше, чем в бензиновых.

Очистка выхлопных газов дизельных двигателей достигается за счет каталитического окисления, фильтрации или сочетания этих методов. Реализация этих процессов осложняется относительно низкой температурой отработанных газов, обычно даже на форсированных режимах не превышающей 300–400 °C. При такой температуре разработанные для бензиновых двигателей катализаторы недостаточно активны. При наличии SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> в выхлопных газах дизельных двигателей носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катализаторах быстро превращается в Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, что приводит к разрушению катализатора. После двух-трех регенераций катализатор становится непригодным. TiO<sub>2</sub> сульфатируется меньше, поэтому одним из возможных решений может быть замена Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на TiO<sub>2</sub>. Применяли также иные носители – фосфаты, SiC и др. Даже в таком виде каталитический дожигатель на основе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовали для обезвреживания дизельных газов в закрытых помещениях и, например, в плохо продуваемых «трубках» при добыче алмазов в Якутии.

Для очистки от сажи главное внимание было направлено на разработку фильтров одновременно с поиском катализаторов, понижающих температуру начала воспламенения сажи на 200–300 °C. Сажа накапливается на фильтрах; фильтр регенерируют за счет тепла отработанных газов. Лучшими катализаторами окисления сажи оказались смешанные оксиды, церовскиты, ванадаты, молибдаты и нанесенная Pt. Среди них особенно активны оксидные катализаторы Cu–K–V, Cu–Fe, Cs–V.

Однако наиболее сложной и нерешенной проблемой в очистке выхлопных газов дизельных двигателей является очистка от NO<sub>x</sub>. Горение в дизельных двигателях происходит с большим избытком кислорода (бедные смеси). В этих условиях проведение восстановительной реакции NO + CO → CO<sub>2</sub> + 1/2N<sub>2</sub> практически невозможно.

Селективное восстановление NO<sub>x</sub> до азота углеводородами в избытке кислорода



на катализаторе Cu–ZSM-5 было открыто М. Ивamoto в 1986 г. Максимум селективности достигается при 220 °C. После этого было опубликовано огромное число работ, посвященных этому катализатору и процессу, однако до практического применения до сих пор дело не дошло. Причиной являются недостаточная производительность и нестабильность Cu–ZSM-5, особенно при высокой температуре в присутствии водяного пара и SO<sub>2</sub>. По данным ЭПР, при этом Cu<sup>2+</sup> выходит из ионообменных центров и образует оксид CuO, что приводит к дезактивации. Добавки La, Ce, Sr, Ca повышают стабильность катализатора. Особенно эффективна добавка P к Cu–ZSM-5: такой катализатор еще сохранял активность после 50-часовой работы при 650 °C.

Общие представления о механизме реакции на основании большого числа исследований сводятся к следующему:

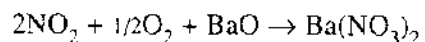
- NO разлагается на N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>; углеводород необходим для регенерации активного центра за счет удаления кислорода;
- на поверхности отлагаются углеродсодержащие вещества, которые делают поверхность активной и сами могут являться восстановителями NO<sub>2</sub> до NO;
- NO окисляется до NO<sub>2</sub>; образуются нитритные и нитратные комплексы, которые делают поверхность активной и сами превращаются в R–NO и R'–NO<sub>2</sub>;
- продукт парциального окисления углеводорода C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O при взаимодействии с NO, а также комплексы R–NO и R'–NO<sub>2</sub> образуют реакционноспособные интермедиаты, превращающиеся далее в продукты CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

Исследование методом ИК-спектроскопии и ЭПР *in situ* восстановления NO пропиленом на Cu—ZSM-5 в избытке кислорода позволило В.А. Матышаку и другим уточнить этот механизм. После взаимодействия  $C_3H_6$  или  $C_3H_6 + O_2$  с поверхностью цеолита при низких температурах образуются  $\pi$ -аллильные и  $\pi$ -комплексы, при высоких температурах (300–400 °С) образуется кокс. В присутствии NO при относительно невысоких температурах (60–180 °С) зафиксированы нитроорганические комплексы Cu—R—NO<sub>2</sub>, в условиях реакции (300 °С) – нитритные комплексы  $Cu^{2+}-O-N=O$ . Восстановление NO пропиленом на Cu—ZSM-5 в избытке O<sub>2</sub> протекает по двум маршрутам. Первый заключается в образовании на поверхности кокса, при взаимодействии с которым молекула NO при восстановлении дает продукты реакции. Роль ионов меди состоит в увеличении скорости образования кокса, а также в изменении его свойств. Второй маршрут восстановления NO заключается во взаимодействии образующегося на ионах меди комплекса  $Cu^{2+}-O-N=O$  с пропиленом и выделении продуктов реакции. Аналогично протекает и взаимодействие пропана с NO и O<sub>2</sub>.

Были изучены и другие цеолиты. К. Холя в 1991 г. показал, что катализатор Fe—ZSM-5 высокоактивен и стабилен в реакции восстановления алканов оксидом азота в избытке O<sub>2</sub> и в присутствии H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub> при 350 °С. Показано, что на этом катализаторе не только NO и NO<sub>2</sub>, но и N<sub>2</sub>O может восстанавливаться до N<sub>2</sub>.

Для удаления NO<sub>x</sub> из отходящих газов использовали и другие методы:

- каталитическое разложение NO на N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>; наилучшим был катализатор Cu—ZSM-5;
- адсорбционное удаление NO; лучшими были Ag—ZSM-5 и Cu—ZSM-5;
- взаимодействие оксидов азота с BaO, образование нитрата



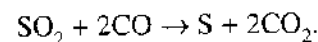
с последующим его восстановлением.

**Очистка отходящих топочных газов.** Как уже указывалось, отходящие (дымовые) газы топков электростанций и промышленности по общему масштабу загрязнений уступают автомобильным газам. Однако локальные выбросы вредных газов после сжигания топлив могут быть очень велики. Главными вредными газами являются SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>.

Содержание SO<sub>2</sub> в дымовых газах после сжигания нефти может быть уменьшено путем предварительной гидродесульфуризации (см. разд. 10.7), а после сжигания газа – в процессе Клауса (см. разд. 11.7). Хуже обстоит дело со сжиганием каменного угля. Многие угли содержат большие количества серы, удалить которую чрезвычайно трудно. При сжигании углей с высоким содержанием серы происходят глобальное загрязнение атмосферы,

кислотные дожди и гибель лесов, резко возрастает количество людей, страдающих болезнями легких. Основными методами удаления SO<sub>2</sub> из газов являются абсорбционные. SO<sub>2</sub> поглощается растворами щелочей или аммиачными растворами с образованием сульфитов и гидросульфитов. Сульфитные растворы можно использовать, например, для варки целлюлозы. В известковом методе поглощают SO<sub>2</sub> суспензией CaCO<sub>3</sub> или Ca(OH)<sub>2</sub> с образованием CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, который может быть переработан в товарный гипс. В общем, абсорбционные методы дороги, требуют больших объемов и полезного использования отработанных сорбентов.

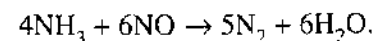
Большое внимание привлекает прямое каталитическое восстановление SO<sub>2</sub> в полезный продукт – элементную серу



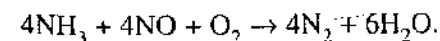
В качестве восстановителя раньше часто применяли CO, присутствующий в отходящих газах. Недостатком многих изученных катализаторов реакции SO<sub>2</sub> + CO было образование побочного продукта COS, который еще более вреден, чем SO<sub>2</sub>. Высокоактивен CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но на нем также образуется COS. Показано, что SO<sub>2</sub> преимущественно адсорбируется на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а CO – на Co—Mo—O. Большой селективностью обладал катализатор Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, на котором COS разлагается, образуя дополнительное количество серы.

Привлекательным восстановителем SO<sub>2</sub> является и метан. Для этой реакции активным катализатором может быть CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но лишь при высоких температурах (более 700 °С). La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> катализирует реакцию SO<sub>2</sub> с CH<sub>4</sub> при 550–750 °С. Добавка к этому катализатору CuO повышает его селективность в образовании элементной серы и H<sub>2</sub>S.

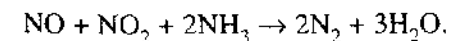
Наличие NO<sub>x</sub> в дымовых газах наглядно видно по желтому облаку над трубами металлургических заводов и электростанций. В отличие от удаления SO<sub>2</sub>, где пока преобладают абсорбционные методы, для удаления NO<sub>x</sub> из отходящих дымовых газов промышленности и транспорта главным промышленным методом является каталитическое взаимодействие оксидов азота с аммиаком



В присутствии кислорода протекает также реакция



В эквимольной смеси NO—NO<sub>2</sub> оксиды азота восстанавливаются по реакции



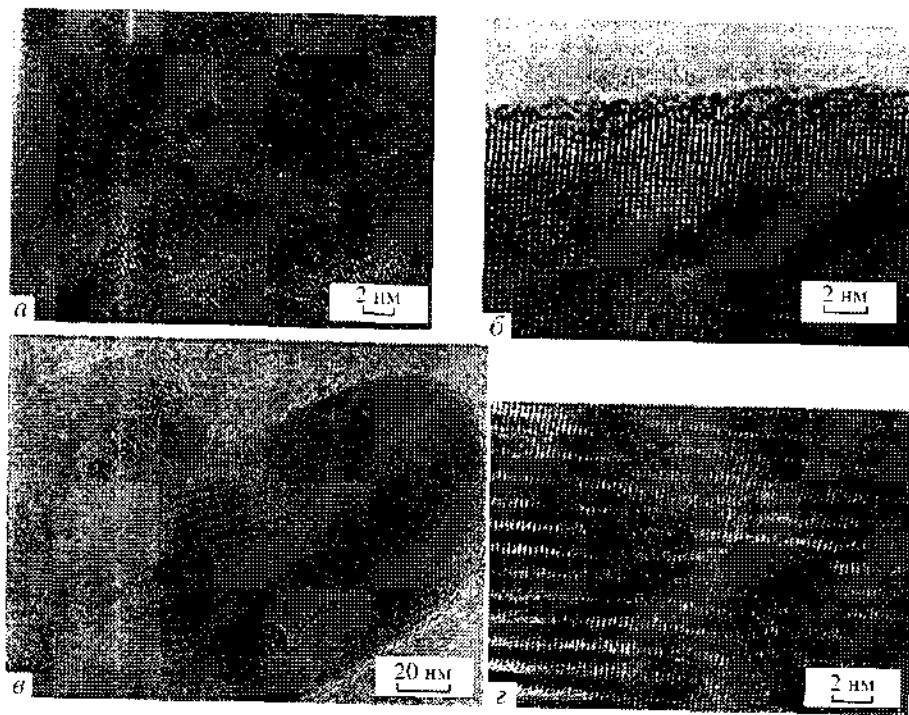
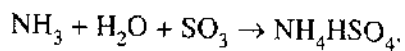
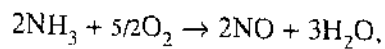
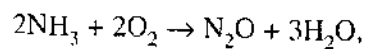


Рис. 8.32. Электронно-микроскопические снимки катализаторов  $V_2O_5-TiO_2$

а) 20%  $V_2O_5$  – 80%  $TiO_2$ , прокаленного при 400 °С; б) 5%  $V_2O_5$  – 95%  $TiO_2$ , прокаленного при 590 °С  
в) 20%  $V_2O_5$  – 80%  $TiO_2$ , прокаленного при 500 °С; г) 50%  $V_2O_5$  – 50%  $TiO_2$ , прокаленного при 500 °С

В составе оксидов азота дымовых газов преобладает (90–95%)  $NO$  и для селективного удаления  $NO$  аммиаком их соотношение должно быть близко к единице. Побочные реакции, протекающие в избытке кислорода, снижают селективность:



Температура восстановления  $NO_x$  аммиаком зависит от катализатора и обычно составляет 300–400 °С.

Кроме высокой активности и селективности катализаторы удаления оксидов азота из дымовых газов должны обладать высокой эрозионной стойкостью по отношению к золе в дымовых газах, стойкостью к каталитичес-

ским ядам, оптимальной пористой структурой, исключающей забивание пор катализатора пылью, низким гидравлическим сопротивлением. В качестве катализаторов реакции  $NO_x + NH_3$  испытано большое число оксидов переходных и редкоземельных металлов. Более активны бинарные оксиды. В промышленности применяют катализаторы на основе  $V_2O_5-TiO_2$ . В этом катализаторе  $V_2O_5$  участвует в окислительно-восстановительном процессе, а  $TiO_2$  является не только носителем, но и промотором. Активность системы  $V_2O_5$ , нанесенного на  $TiO_2$ , выше активности  $V_2O_5$  на других носителях.

Представляет интерес исследование причин активности  $V_2O_5-TiO_2$ . Применение ряда физических методов, в особенности электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 8.32), позволило Г.А. Зенковец и другим изучить причину повышения активности в системе  $V_2O_5-TiO_2$ . Оказалось, что выше 300 °С в системе образуются когерентные границы сращивания между кристаллитами  $V_2O_5$  и  $TiO_2$  с соотношением  $V:Ti = 1:1$  в широкой области изменения концентраций ванадия и титана. Плоскости (310) оксида ванадия стыкуются с плоскостями (110) диоксида титана. Протяженность и количество таких границ растут с ростом содержания оксида ванадия. Эти границы исключительно устойчивы и сохраняются в жестких условиях окислительно-восстановительного процесса. На границе образуются связи  $V-O-Ti$  с особым состоянием кислорода. По-видимому, они и являются активными центрами.

В промышленности катализаторы селективного восстановления  $NO_x$  применяют в виде сотовых блоков на керамической или металлической основе, на которую наносят активную массу. В блоке содержится несколько сотен сквозных каналов диаметром от 3 до 6 мм. Средний срок жизни каталитических блоков – от 2 до 7 лет. На блочных катализаторах осуществляется, например, очистка выхлопных газов от  $NO_x$  на Северной ТЭЦ в Москве.



## Глава 9. КАТАЛИЗ НА МЕТАЛЛАХ И РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА

### 9.1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Металлическое состояние.** Важнейший класс катализаторов – переходные металлы. Основным характерным свойством металлов, отличающим их от полупроводников и диэлектриков, является наличие подвижных электронов (свободных электронов или электронов проводимости), обеспечивающих высокую электропроводность металлов. Таким образом, металл состоит из системы положительных ионов и свободных электронов. Электроны компенсируют силы отталкивания, действующие между положительно заряженными ионами, и тем самым связывают их в твердое тело (или жидкость). Электроны проводимости определяют электрические, магнитные, оптические и другие типично электронные свойства, а также их теплопроводность, а при низких температурах – и теплоемкость. С ростом температуры электропроводность металла не растет, как у полупроводника и диэлектрика, а несколько уменьшается из-за взаимодействия электронов с тепловыми колебаниями ионов кристаллической решетки и с атомами примесей.

Большинство металлов, применяющихся в качестве катализаторов, кристаллизуется в структурах, отвечающих гранецентрированной кубической решетке А1 (ГЦК) и гексагональной решетке А3 (hex). В такой решетке каждый атом имеет координационное число 12 – двенадцать ближайших соседей по углам додекаэдра. В решетке ГЦК кристаллизуются металлы  $\gamma$ -Fe,  $\beta$ -Co, Ni, Cu, Ag, Au и все шесть металлов платиновой группы. В гексагональной решетке кристаллизуются Ti, Zn,  $\alpha$ -Co, Mg, Cd и др. Достаточно простой является и кубическая объемноцентрированная решетка (ОЦК), характерная для всех щелочных металлов, а также V, Cr,  $\delta$ -Mn, Nb, Ta, Mo, W. Лишь немногие металлы, например  $\alpha$ -Mn, имеют более сложную структуру. Различия в энергиях решеток с разными структурами в общем невелики и они могут переходить друг в друга.

Наибольшие успехи в учении об электронном строении металлов достигнуты с применением зонной теории. Зоны возникают за счет расщепленных электронных энергетических уровней отдельных атомов при об-

разовании кристаллической решетки. Характерным отличием металлов от полупроводников и диэлектриков является перекрывание верхних зон, например для металлов 4-го периода перекрывание 3*p*-, 3*d*- и 4*s*-зон. В результате в металле отсутствует запрещенная зона, разделяющая верхние пустые и нижние заполненные зоны. Заполнение энергетических зон металлов подчиняется статистике Ферми-Дирака. Границу между заполненными и свободными уровнями зоны называют уровнем Ферми. В отличие от полупроводников и диэлектриков, в металле уровень Ферми находится в разрешенной зоне.

**Зонная структура переходных металлов.** Особые свойства переходных металлов объясняются наличием у них *d*-электронов. В то же время по электропроводности переходные металлы мало отличаются от непереходных. Подвижные электроны *s*- и *p*-зон обеспечивают высокую электропроводность, но эти широкие, частично заполненные зоны есть и в переходных, и в непереходных металлах. Что касается *d*-электронов, то они занимают более узкие орбитали. Из них 3*d*-уровни имеют более локализованный характер, а 5*d*-электроны – более коллективный зонный характер.

Для описания поведения электронов в металлах обычно применяют упрощенные теории, придающие значение либо коллективному, либо локальному взаимодействию. Наиболее распространены модели *s-d*-обмена, в известной степени объединяющие оба подхода и допускающие наличие одновременно локализованной системы *d*- (или *f*-) электронов и коллективной системы электронов проводимости. Как и в оксидах переходных металлов, *d*-электроны занимают пять *d*-уровней на фоне широкой *s*- или *p*-зоны. В подходе Д. Гуденафа анализируется перекрывание (или неперекрывание) пространственно направленных  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей соседних атомов металла (а не орбиталей металла и неметалла, как это рассматривалось в теории поля лигандов – см. разд. 7.1).

На рис. 9.1 показаны направления *d*-орбиталей в гранецентрированной кубической решетке А1. Координационное число 12 соответствует перекрыванию двенадцати лепестков  $t_{2g}$ -орбиталей (по четыре в каждой из трех взаимно перпендикулярных плоскостей:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ ). Оставшиеся *d*-электроны занимают  $e_g$ -орбитали, направленные к более дальним атомам во второй координационной сфере вдоль осей *x*, *y* и *z*, но не связанные с этими атомами. Перекрывающиеся  $t_{2g}$ -орбитали образуют узкую зону и таким образом обеспечивают электропроводность как бы в единой металлической молекуле. Локализованные  $e_g$ -орбитали не перекрываются и образуют два уровня за счет расщепления по правилу Хунда (см. разд. 7.1) или две очень узкие зоны.

Заполнение металлических орбиталей электронами и их симметрия определяют различные их свойства, в частности магнитные. Для плотноупа-

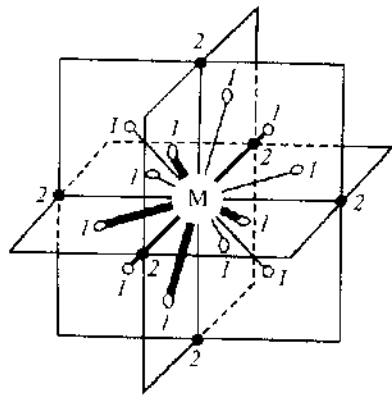


Рис. 9.1. Направления  $d$ -орбиталей в объемноцентрированной кубической решетке металла  
1 – ближайшие соседи к центральному атому металла М (12 атомов), 2 – следующие соседи (6 атомов)

кованных структур А1 и А3 критерием ферромагнетизма является существование частично заполненных состояний локализованных электронов.  $3d$ -Электроны в ферромагнитных металлах Fe, Co, Ni образуют систему с большей плотностью состояний вблизи уровня Ферми, что способствует конкуренции с размагничивающими тенденциями электронного газа. При больших радиусах атомов у  $4d$ - и  $5d$ -металлов размагничивающая тенденция преобладает, и металлы являются парамагнетиками.

Направленность  $d$ -орбиталей и заполнение их электронами определяют особенности кристаллической структуры переходных металлов. Например, при наличии дырки в  $t_{2g}$ -орбитальных ( $t_{2g}$ -зоне) возникает искажение Яна–Теллера, имеющее кооперативный характер. В результате в  $\gamma$ -Mn ( $d^5s^2$ ) решетка из кубической превращается в тетраэдрическую с отношением осей  $c/a = 0.93$ .

На рис. 9.2 показано изменение теплот сублимации переходных металлов в зависимости от положения элементов в каждом периоде. Видно, что для металлов 4-го и 5-го периодов наблюдается картина с двумя максимумами, подобная тем, что имели место для оксидов переходных металлов (см. разд. 7.1 и 7.3). Минимум приходится на металл VII группы, т.е. в 4-м периоде на Mn ( $d^5s^2$ ). Изменение металлического радиуса показывает антибатную картину: имеются максимумы, приходящиеся на начало и конец периода, а также на Mn.

Приведем упрощенные зонные структуры переходных металлов по Гуденафу на основе теории кристаллического поля. При составлении этих схем предполагалось, что коллективизированные  $d$ -орбитали сохраняют ту же симметрию относительно решетки, что и индивидуальные  $d$ -орбитали, участвующие в их образовании (см. разд. 7.1).

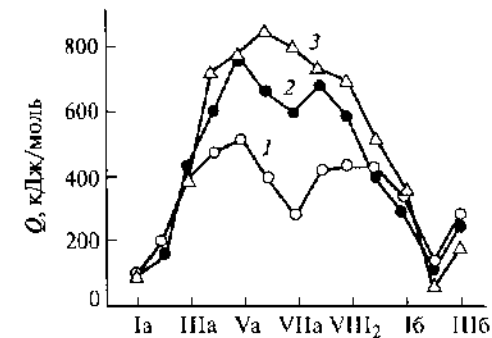


Рис. 9.2. Зависимость теплот сублимации переходных металлов от положения элементов в периоде

Период: 1 – 4-й, 2 – 5-й, 3 – 6-й. По оси абсцисс указан номер группы

На рис. 9.3,а показано наиболее рациональное расположение осей координат в элементарной ячейке металла с решеткой ОЦК. Электроны на  $e_g$ -орбиталях локализованы и за счет внутриатомных полей  $e_g$ -уровень расщеплен два подуровня емкостью по два электрона на каждом. Относительно узкие  $d$ -зоны и уровни могут перекрываться с широкими  $sp$ -зонами. Если число электронов на  $t_{2g}$ -орбиталях  $n_{t_{2g}} \leq 3$ , а на  $e_g$ -орбиталях нет электронов ( $n_{e_g} = 0$ ), переходный металл с ОЦК-решеткой является парамагнетиком (Sc, Ti, V). Если  $n_{t_{2g}} \leq 3$ , а  $n_{e_g} \neq 0$ , металл является антиферромагнетиком ( $\delta$ -Mn). Если же  $n_{t_{2g}} > 3$ , металл является ферромагнетиком ( $\alpha$ -Fe). На рис. 9.3,б схематически показаны уровни для антиферромагнетика, а на рис. 9.3,в – для ферромагнетика. В первом случае  $t_{2g}$ -зона расщепляется на связывающую и разрыхляющую зоны. Во втором случае расщепление не-

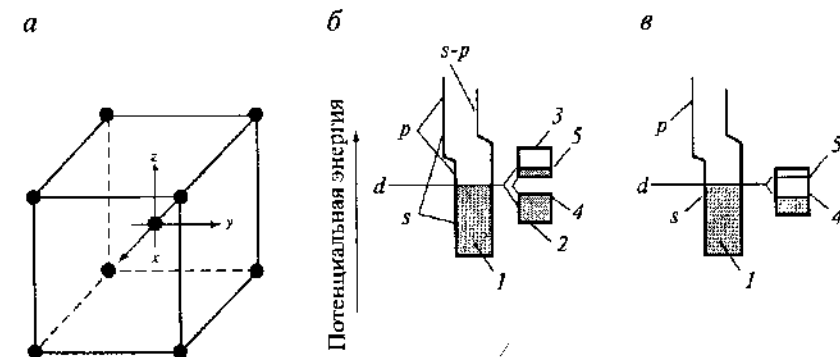


Рис. 9.3. Особенности зонной структуры объемноцентрированной кубической решетки переходных металлов

а – расположение осей координат, б –  $t_{2g}$ -орбитали заполнены менее чем половиной ( $n_{t_{2g}} < 3$ ), в –  $t_{2g}$ -орбитали заполнены более чем половиной ( $n_{t_{2g}} > 3$ ).

1 –  $sp$ -зона, 2 – связывающая орбиталь  $t_{2g}$ , 3 – разрыхляющая орбиталь  $t_{2g}$ , 4 – локализованные уровни  $e_g$ , 5 – локализованные уровни  $e_g$

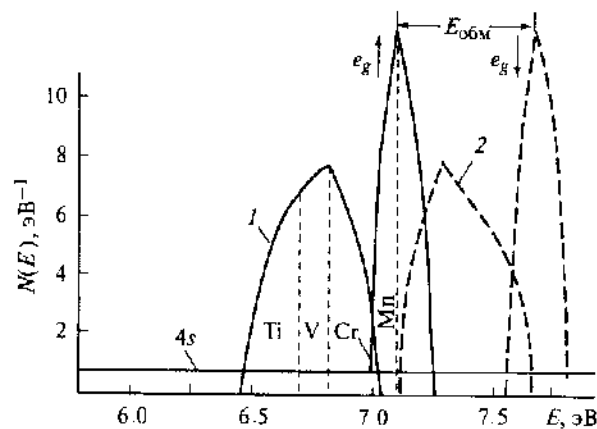


Рис. 9.4. Кривые плотности состояний  $N(E)$  для металлов 4-го периода с объемноцентрированной кубической решеткой

Штрихами показано положение уровня Ферми для разных металлов.

1 – связывающая  $t_{2g}$ -зона, 2 – разрыхляющая  $t_{2g}$ -зона

возможно, но связывающая и разрыхляющая части  $t_{2g}$ -зоны должны различаться. Уровни  $e_g$  могут перекрываться со связывающей зоной  $t_{2g}$ .

Структуру зон, степень перекрывания  $sp$ -зоны с  $d$ -зоной экспериментально определяют по рентгеноэлектронным и фотоэлектронным спектрам, по спектрам синхротронного излучения, по рентгеновским факторам рассеяния, магнитным и нейтронографическим измерениям. Наиболее последовательно экспериментальные данные можно объяснить, если принять число  $sp$ -электронов ( $n_{sp}$ ) равным трем.

На рис. 9.4 приведены кривые плотности состояний  $N(E)$  для антиферромагнитных металлов Ti, V, Cr и Mn. Показано положение уровня Ферми относительно зон для разных металлов с одинаковой зонной структурой, а также расщепление  $t_{2g}$ -зоны на связывающую и разрыхляющую. Шкала энергий отсчитывается от «дна»  $sp$ -зоны. В случае ферромагнитного железа разрыхляющая  $t_{2g}$ -зона образует с нижним  $e_g$ -уровнем (параллельные спины) единый подуровень, который содержит приблизительно 3.5 электрона на атом. Число  $3d$ -электронов у Fe, по разным данным, – от 5 до 6. Связывающая зона расположена так же, как у антиферромагнитных металлов, а верхний  $e_g$ -уровень с антипараллельно ориентированными спинами частично перекрывает нижележащую  $t_{2g}$ -зону.

Структура элементарной ячейки, относительные уровни энергии различных зон и орбиталей для ГЦК решетки Al приведены на рис. 9.5. Указано также число электронов на атом в каждом состоянии. В такой решет-

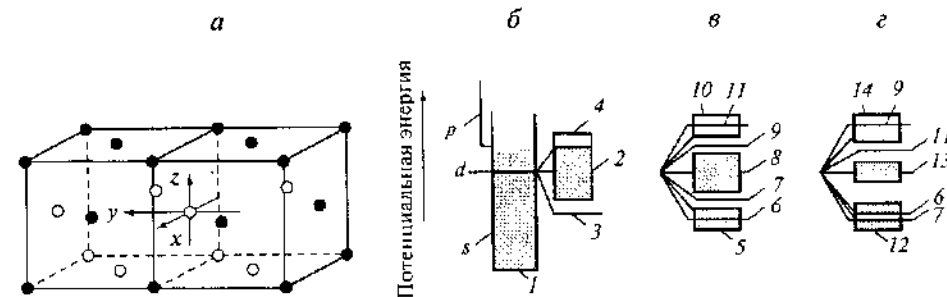


Рис. 9.5. Особенности зонной структуры металлов 4-го периода с гранецентрированной кубической решеткой

$a$  – расположение осей координат,  $b$  –  $d$ -зона при  $n_{t_{2g}} > 3$ ,  $в$  –  $d$ -зона при  $4 < n_{t_{2g}} < 5$  ( $c/a > 1$ ,  $c$  и  $a$  – параметры решетки),  $г$  –  $d$ -зона при  $3 < n_{t_{2g}} < 4$  ( $c/a < 1$ ).

1 – металлическая  $s$ -зона (2 электрона), 2 – металлическая  $t_{2g}$ -зона (2 электрона), 3 – локализованные  $e_g$ -уровни (2 электрона), 4 – локализованные  $e_g^*$ -уровни (2 электрона), 5 – связывающая  $d_{xy}$ -зона (1 электрон), 6 – локализованные  $d_{z^2}$ -уровни (1 электрон), 7 – локализованные  $d_{x^2-y^2}$ -уровни (1 электрон), 8 – металлическая  $d_{xz}$ - $d_{yz}$ -зона, 9 – локализованные  $d_{z^2}$ -уровни (1 электрон), 10 – разрыхляющая  $d_{xy}$ -зона (1 электрон), 11 – локализованные  $d_{x^2-y^2}$ -уровни (1 электрон), 12 – связывающая  $d_{xz}$ - $d_{yz}$ -зона (2 электрона), 13 – металлическая  $d_{xz}$ - $d_{yz}$ -зона (2 электрона), 14 – разрыхляющая  $d_{xz}$ - $d_{yz}$ -зона (2 электрона на атом)

ке  $e_g$ -электроны локализованы и расщеплены на два уровня за счет внутриатомных полей по правилу Хунда. Коллективизированные  $t_{2g}$ -орбитали образуют металлическую зону. По экспериментальным данным, верхний  $e_g$ -уровень располагается ниже верхнего края  $t_{2g}$ -зоны. Стабилизация  $p$ -зоны в ГЦК-структуре, в отличие от ОЦК-структуры, невозможна, и число занятых  $sp$ -состояний  $n_{sp} \approx 1$ , причем оно уменьшается с ростом порядкового номера металла. В соответствии с экспериментальными данными  $n_{sp}$  для Ni принимается равным 0.55, для Co – 0.75, для Fe – 0.95 и для Mn – 1.15.

При  $4 < n_{t_{2g}} < 5$  (Co) одна дырка оказывается на  $d_{xy}$ -орбитали, образуется связывающая  $d_{xy}$ -зона, а при  $3 < n_{t_{2g}} < 4$  возникают две дырки и  $d_{yz}$ -зона. Кооперативное искажение приводит к тетрагональной симметрии с  $c/a > 1$  в первом случае и с  $c/a < 1$  во втором случае. Возникают двухподрешеточная система и антиферромагнетизм при низких температурах. Соответствующая зонная структура изображена на рис. 9.5,  $в$  ( $c/a > 1$ ) и рис. 9.5,  $г$  ( $c/a < 1$ ). При  $5 < n_{t_{2g}} < 6$  решетки переходных металлов остаются кубическими вплоть до самых низких температур.

На рис. 9.6 приведены кривые плотности состояний  $N(E)$  для металлов с ГЦК-решеткой. Атом никеля имеет 10 внешних электронов и, согласно экспериментальным данным, содержит одну дырку в  $e_g$ -зоне. По другим данным, число дырок в  $d$ -зоне Ni  $n_d = 0.55$ . Это число делится между  $t_{2g}$ -зоной (0.41 дырки) и  $e_g$ -уровнями (0.14 дырки). Число дырок в  $d$ -зоне для соседних с Ni элементов равно  $n_d + 1$  для Co,  $n_d + 2$  для Fe и  $n_d + 3$  для Mn.

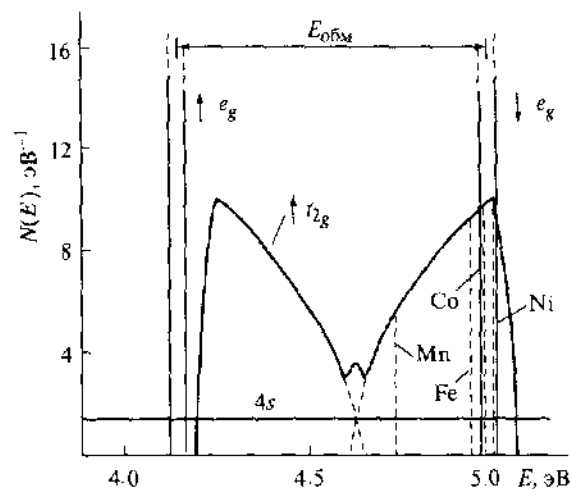


Рис. 9.6. Кривые плотности состояний  $N(E)$  для металлов 4-го периода с гранецентрированной кубической решеткой

Штрихами показано положение уровня Ферми для разных металлов. Энергия  $E$  по оси абсцисс отсчитывают от дна  $sp$  зоны

Л. Полинг ввел понятие « $d$ -характер металлической связи», т.е. величину  $\delta$ , которая характеризует вклад  $d$ -орбиталей в гибридованные  $spd$ -орбитали, образующие химические связи в металлах.

Аналогичным образом были рассмотрены другие решетки, в том числе для тяжелых металлов. В случае  $4d$ - и  $5d$ -металлов  $e_g$ -орбитали также образуют зону.

Зонные модели структуры металлов, описанные выше, были широко использованы для характеристики каталитических и адсорбционных свойств переходных металлов и сплавов.

## 9.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ НА НЕЙ

**Электрофизические методы.** Поверхность переходного металла вносит существенные изменения в зонную структуру переходных металлов. В  $d$ -зонах снимается вырождение и в результате появляются суженные поверхностные  $d$ -зоны. Наличие этих зон и ряда уровней дефектов приводит к тому, что вместо широких зон (см. рис. 9.4 и 9.6) в системе уровней наблюдается большое число максимумов. Длительное время основную информацию о свойствах поверхности получали из электрофизических данных.

Если в полупроводнике поверхностная проводимость  $\sigma$ , в основном, определяется концентрацией свободных носителей заряда (см. разд. 4.5), то для металлов, концентрация электронов в которых очень велика, величина

на  $\sigma$  целиком зависит от подвижности электронов. Тонкие металлические пленки обладают более низкой электропроводностью, чем массивные образцы того же металла, что объясняется рассеянием электронов на поверхностных атомах. Эти эффекты становятся заметными, когда толщина пленки приближается к длине свободного пробега электрона. Мозаичная структура реальных пленок металла и наличие в ней межгранульных сопротивлений, дислокаций и включений посторонних атомов могут привести к большому дополнительному рассеянию электронов.

Другим электрофизическим параметром, характеризующим поверхность, является работа выхода электрона ( $\phi$ ), или работа удаления электрона с верхнего заполненного уровня (уровня Ферми) в вакуум (до края потенциальной ямы). Строго говоря,  $\phi$  является объемным свойством, она определяется положением уровня Ферми в объеме металла. Тем не менее на нее влияет асимметрия потенциала на границе металл-вакуум, т.е. она может быть использована для исследования электронных свойств поверхности. Наиболее часто измерения  $\phi$  используют для определения знака заряда адсорбированной частицы.

Если металл нагрет до температуры  $T$ , часть электронов с кинетической энергией

$$E = 1/2 m v_x^2, \quad (9.1)$$

где  $v_x$  — составляющая скорости перпендикулярно поверхности, превышающей потенциальный барьер  $\phi$ , покинет металл. Плотность термоэлектронного тока  $j$  подчиняется уравнению Ричардсона-Дэшмана (4.66). Построив по экспериментальным данным зависимость  $\lg(j/T^2)$  от  $1/T$ , можно определить термоэлектронную работу выхода электрона из металла ( $\phi_T$ ).

Для определения  $\phi_T$ , помимо измерения термоэлектронной эмиссии, используют также измерение контактной разности потенциалов ( $\phi_{\text{конт}}$ ) методом вибрирующего конденсатора (см. разд. 4.5). В этом случае  $\phi_T = \phi_{\text{конт}} - \phi_{\text{ср}}$ , где  $\phi_{\text{ср}}$  — работа выхода электрода сравнения. Недостатком этого метода является сильная зависимость  $\phi_{\text{ср}}$  от состояния поверхности этого электрода.

Многочисленные измерения работы выхода электрона для монокристаллов металлов показали реальные различия  $\phi_T$  для разных граней монокристалла. Так, для вольфрама грань (100) имеет  $\phi_T = 4.58$  эВ, грань (111) — 4.40 эВ, грань (110) — 4.30 эВ. Для грани (111) молибдена  $\phi_T = 4.40$  эВ, для грани (110) — 5.10 эВ и т.д. В большинстве случаев приводимые в литературе значения  $\phi_T$  являются усредненными. Реальная поликристаллическая поверхность металла показывает разные значения  $\phi_T$  на разных участках.

Термоэлектронная работа выхода металла существенно изменяется в процессе адсорбции вследствие нарушения двойного электрического слоя

на поверхности. Разница  $\phi_T$  до и после адсорбции характеризует дополнительный двойной электрический слой, созданный дипольными моментами адсорбированных частиц, дипольную составляющую работы выхода ( $\phi_d$ ). Величина  $\phi_d$  для монослойного покрытия

$$\phi_d = \text{const } \mu_{\perp} \cdot c_0, \quad (9.2)$$

где  $\mu_{\perp}$  – проекция дипольного момента на нормаль к поверхности,  $c_0$  – концентрация адсорбированных молекул. В общем случае  $\mu$  не совпадает с собственным дипольным моментом молекулы и под этой величиной следует понимать эффективный дипольный момент комплекса, образовавшегося в результате адсорбции. При адсорбции не только полярные, но и многие неполярные молекулы, например  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , вызывают значительные изменения  $\phi_T$ . В большинстве случаев пропорциональность (9.2) между работой выхода и заполнением не соблюдается, что создает затруднения с интерпретацией экспериментальных данных.

В последнее время в работах Г. Эртля был разработан метод измерения локальной работы выхода РЕЕМ (photoemission electron microscopy). Метод позволяет измерять работу выхода с микроучастков поверхности монокристалла. Время одного измерения составляет всего  $10^{-3}$  с. Это позволило изучить поверхностные автоволны при окислении CO на Pt.

**Электронный проектор.** Поле высокой напряженности (приблизительно  $10^8$  В/см или 10 В/нм) вызывает автоэлектронную эмиссию из металла. Это явление лежит в основе автоэлектронного микроскопа (field emission microscope, FEM), или электронного проектора.

Электронный проектор был создан Э. Мюллером в 1937 г. Он представляет собой стеклянную колбу, в которой очень тонкое металлическое острие – катод – испускает в высоком вакууме при низкой температуре электроны за счет высокого напряжения между острием и анодом (рис. 9.7). Радиус кривизны острия  $r$  обычно 100–300 нм. Электроны попадают на фосфоресцирующий экран, находящийся от острия на расстоянии

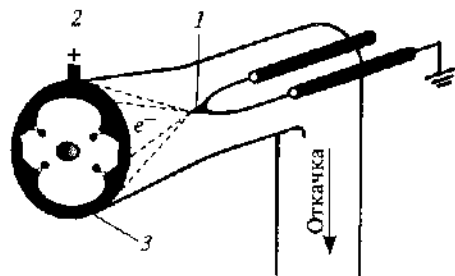


Рис. 9.7. Схема электронного проектора  
1 – катод (острие), 2 – анод, 3 – экран

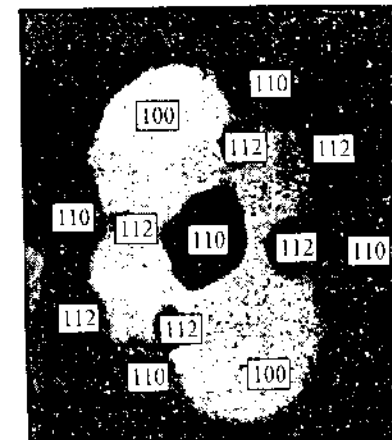


Рис. 9.8. Изображение вольфрамового острия в электронном проекторе

Цифрами отмечены индексы граней монокристалла, образующего острие

$R = 3 + 10$  см. Это дает увеличение изображения острия  $R(r)$  порядка  $10^5$ – $10^6$  и разрешение изображения 1–2 нм. На экране светлые пятна соответствуют микрограням с низкой работой выхода  $\phi$ , темные пятна – микрограням с высокой  $\phi$  (рис. 9.8). Плотность электронного тока, эмитируемого из острия, определяется уравнением Фаулера–Нордгейма

$$j = 6.2 \cdot 10^6 \frac{(\phi / E_F)^{1/2}}{\phi + E_F} \varepsilon^2 \exp \left[ -6.8 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{\varepsilon} \right], \quad (9.3)$$

где  $E_F$  – уровень Ферми, отсчитанный от «дна» зоны проводимости;  $\varepsilon$  – напряженность поля, В/см<sup>2</sup>.

Формула (9.3) не содержит информации о структуре энергетических зон. Дальнейшее развитие теории показало, что тонкая структура энергетического распределения эмитируемых электронов характеризует поверхностные состояния. Если расположить анализаторы энергии (чувствительность от 15 до 50 мэВ) за пробным отверстием на экране, можно превратить метод электронного проектора в спектроскопический.

Экспериментальное исследование зависимостей  $j(E)$  на разных гранях монокристаллов Rh, Pd, Ir и Pt показало отличие эксперимента от плавных кривых Фаулера–Нордгейма (9.3). Во всех случаях наблюдали дополнительные максимумы, соответствующие поверхностным состояниям и исключительно чувствительные к загрязнениям и адсорбции. Максимум плотности поверхностных состояний почти во всех случаях наблюдался вблизи уровня Ферми. Отличие экспериментальных кривых от зависимости (9.3) легло в основу сканирующей туннельной спектроскопии, рассмотренной нами в разд. 4.7.

**Ионный проектор.** Ионный проектор, или ионно-полевой микроскоп (field ion microscope, FIM), также был создан Э. Мюллером (1951 г.). В ион-

ном проекторе тонкое острие, подобное применяемому в электронном проекторе, является не катодом, а анодом. В основе метода используется явление поверхностной ионизации каких-либо атомов за счет туннелирования валентных электронов молекулы или атома газа в металл. Ионизация происходит на критическом расстоянии  $X_{\text{крит}}$  (0,4–0,8 нм) от острия, определяемом соотношением

$$X_{\text{крит}} \approx (V_i - \phi)/E, \quad (9.4)$$

где  $V_i$  – потенциал ионизации ионизируемого атома,  $E$  – приложенное электрическое поле. Обычно применяют гелий ( $\rightarrow \text{He}^+$ ) или аргон ( $\rightarrow \text{Ar}^+$ ). Ионы ускоряются полем ( $10^8$ – $10^9$  В/см) и дают на флуоресцирующем экране изображение поверхности острия, на котором легко разрешаются отдельные атомы (рис. 9.9). При этом достигаются увеличение  $10^7$  и разрешение 0,1–0,3 нм.

Ионный проектор был первым методом, с помощью которого удалось увидеть отдельные атомы на поверхности и в этом его большое преимущество. Недостатком является то, что изображение поверхности получается в весьма специфических условиях: бомбардировка поверхности ионами гелия, очень низкие температуры, высокие электрические поля и очень тонкие острия с малым радиусом кривизны. В этих условиях происходят быстрое «залечивание» вакансий и дислокаций на поверхности, отрыв поверхностных атомов и т.д., что приводит в конечном счете к получению равновесной картины с хорошо упорядоченным расположением атомов (см. рис. 9.9). По этой причине в ионном проекторе можно изучать лишь острия из тугоплавких металлов: W, Ta, Ir, Re. На таком острие можно наблюдать различные грани монокристалла, включая грани низких и высо-

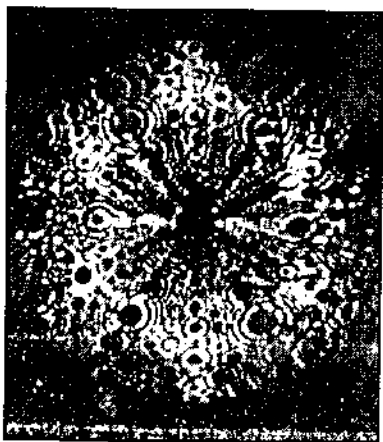


Рис. 9.9. Изображение вольфрамового острия в ионном проекторе при  $-265$  °С

Светлые точки относятся к позициям индивидуальных атомов

ких индексов. С помощью ионного проектора, однако, трудно наблюдать примеси на поверхности и адсорбцию.

Открытие сканирующего туннельного микроскопа позволило получить атомное изображение практически любой поверхности. Этот метод описан в разд. 4.7.

С помощью ионного проектора наблюдали поверхностную самодиффузию индивидуальных атомов. С острия при низкой температуре снимали электрическое поле и быстро нагревали его до температуры изучения диффузии. При этой температуре острие выдерживали в течение нескольких минут, после чего быстро охлаждали до  $-260 \div -250$  °С. Полученное изображение накладывали на первоначальное и определяли смещение отдельных атомов.

На основе ионного проектора можно создать и спектральный метод, отличающийся от других тем, что он описывает состояние вакантных электронных уровней и зон на поверхности. Распределение ионов по энергиям непосредственно отражает энергетический спектр вакантных уровней, поскольку вероятность ионизации атомов гелия на данном расстоянии от поверхности пропорциональна числу состояний металла, доступных для туннелирующего электрона.

**Рентгенофотоэлектронная спектроскопия.** Наибольшие успехи в исследовании поверхности катализаторов, в особенности поверхности металлов, достигнуты в последние 20–30 лет с помощью электронных методов исследования. Геометрическая структура расположения атомов на поверхности была исследована методом ДМЭ (дифракция медленных электронов), описанным в разд. 4.7. Химический состав и энергетическую структуру поверхности исследуют методами рентгенофотоэлектронной (РФЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной (УФС) и оже-спектроскопии.

Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, или XPS – X-rays photoelectron spectroscopy), он же – электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), был создан К. Зигбаном первоначально на примере газовых молекул (Нобелевская премия 1981 г.). В основе метода лежит возбуждение электронов внутренних уровней в вакуум под действием рентгеновских лучей. Схема спектрометра показана на рис. 9.10. Вылетающие электроны имеют кинетическую энергию

$$E_{\text{к}} = h\nu - E_{\text{св}}, \quad (9.5)$$

где  $h\nu$  – энергия падающих рентгеновских лучей, а  $E_{\text{св}}$  – энергия связи эжектируемого электрона. Выбитые электроны попадают в электронный энергоанализатор (обычно полусферический цилиндрический зеркальный анализатор), который разделяет электроны по  $E_{\text{св}}$  с высоким разрешением

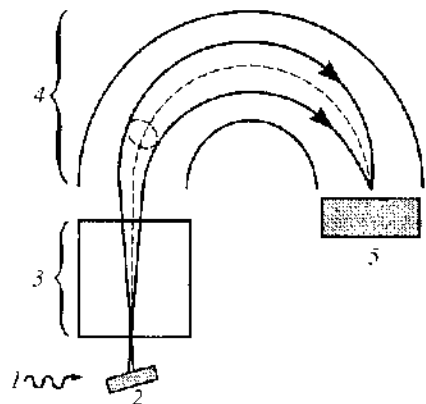


Рис. 9.10. Схема фотоэлектронного спектрометра

1 - источник излучения, 2 - образец, 3 - секция торможения, 4 - электронный энергоанализатор, 5 - детектор

0.1 эВ. Монохроматические пучки далее попадают в детектор, измеряющий интенсивность пучков. Таким путем получается спектр РФЭС – распределение рентгеновских фотоэлектронов по их энергиям. Максимумы в нем соответствуют атомам с разным окружением или с разным валентным состоянием (рис. 9.11). В качестве рентгеновского излучения обычно используют  $K_{\alpha}$ -линию Al (1487 эВ) и  $K_{\alpha}$ -линию Mg (1254 эВ).

В случае твердого проводящего образца уравнение (9.5) видоизменяется, поскольку образец находится в электрическом контакте со спектрометром. Анализируемая кинетическая энергия  $E_k$  будет несколько отличаться от  $E_k$ , которую имел электрон при вылете из образца. В этом случае уровнем отсчета  $E_{cb}$  является уровень Ферми материала спектрометра.

$$E_k = h\nu - E_{cb,F} - \phi_{сп}, \quad (9.6)$$

где  $E_{cb,F}$  – энергия связи электрона, определяемая относительно уровня Ферми спектрометра,  $\phi_{сп}$  – работа выхода электрона из материала спектрометра.

В случае полупроводников и изоляторов проблема определения  $E_{cb}$  усложняется. Поверхность этих образцов, не имеющих хорошего электрического контакта со спектрометром, при эмиссии электронов заряжается. Это приводит к сдвигу эффективной энергии Ферми относительно уровня Ферми спектрометра. В общем случае заряд может быть как положительным, так и отрицательным (за счет вторичной эмиссии из стенок камеры), и его необходимо учитывать при определении  $E_{cb}$ .

$$E_k = h\nu - E_{cb,F} - \phi_{сп} \pm \phi_{зар}, \quad (9.7)$$

где  $\phi_{зар}$  – поправка, учитывающая зарядку образца. Поэтому при определении спектров РФЭС непроводящих образцов трудной методической задачей является нахождение этой поправки, обычно путем калибровки по эталонным линиям.

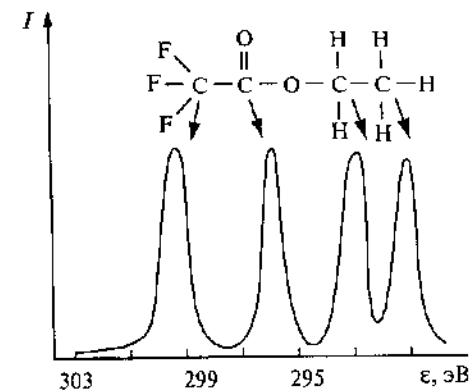


Рис. 9.11. Рентгеноэлектронный спектр углерода (1s-орбиталь) в этилтрифтороацетате

Значение  $E_{cb}$  электрона внутренней оболочки в химическом соединении сравнивают с энергией связи аналогичного электрона в стандартном веществе (кристаллической модификации данного элемента) и вводят понятие «химический сдвиг»  $\Delta E_{cb}$ . Знак  $\Delta E_{cb}$  определяет знак эффективного заряда  $Z_A$  атома А в химическом соединении; значение  $\Delta E_{cb}$  пропорционально  $Z_A$ . При удалении электрона из валентных оболочек происходит перераспределение валентных и внутренних электронов. Поэтому эффективный заряд  $Z_A$  зависит от степени окисления атома А, характера и координации соседних атомов и лигандов; заряд может быть использован для характеристики соединения, в котором находится атом А.

Химический сдвиг увеличивается с ростом степени окисления атома А. Повышение ионности связи (при сохранении степени окисления) вызывает положительные химические сдвиги, а рост ковалентности связи сопровождается отрицательными химическими сдвигами. Общий химический сдвиг  $\Delta E_{cb} = \sum \Delta E_{гр}$ , т.е. является аддитивной характеристикой химических сдвигов определенных групп атомов.

Измерения химических свойств твердого тела методом РФЭС в случае твердых тел относятся не к поверхности и не к объему образца, а к приповерхностному слою толщиной, сопоставимой с длиной свободного пробега электрона ( $\lambda$ ) в веществе без взаимодействия с другими электронами. Поэтому метод РФЭС широко используют для изучения состава и строения поверхности и приповерхностного слоя, адсорбции и катализа. Применение РФЭС для этих целей основано на прямой зависимости интенсивности линий изучаемых атомов А ( $I_A$ ) от концентрации ( $c_A$ ) в приповерхностном слое

$$I_A = \sigma_A c_A \lambda, \quad (9.8)$$

где  $\sigma_A$  – сечение фотоионизации с соответствующего уровня энергии, определяющее вероятность ионизации этого уровня в атоме А. Величину  $\sigma_A$

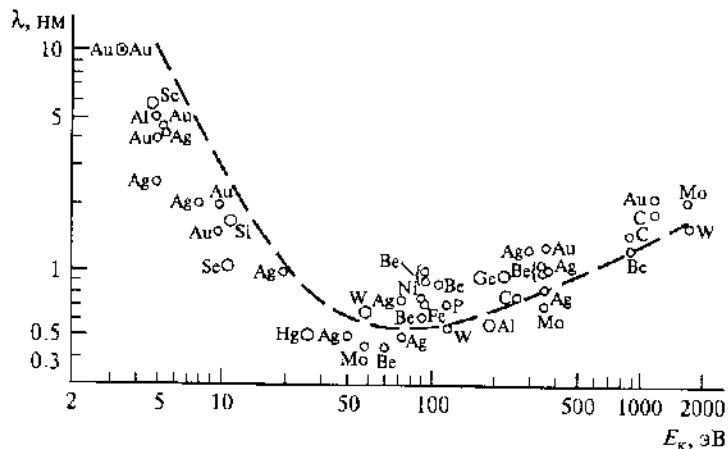


Рис. 9.12. Универсальная кривая среднего свободного пробега электронов в твердых телах. Зависимость выражена в логарифмической шкале

можно рассчитать теоретически, но обычно определяют экспериментально на основании измерения соотношения интенсивностей при нескольких значениях концентрации  $s_A$ . Чувствительность измерения концентрации методом РФЭС равна 0.5–1.0% в расчете на приповерхностный слой или ~10% в расчете на монослой гладкой поверхности.

Величину  $\lambda$  можно определить экспериментально по ослаблению интенсивностей при напылении пленки известной толщины. Пользуются также универсальной теоретической кривой зависимости  $\lambda$  от  $E_k$  (рис. 9.12), полученной по экспериментам для различных образцов. Минимум на этой кривой соответствует энергии 40–60 эВ. При такой энергии вклад поверхностных атомов в  $E_{св}$  наибольший. Что касается обычно используемых в методе РФЭС  $K_{\alpha}$ -линий Mg и Al, то в этом случае глубина проникновения фотоэлектронов составляет ~2 нм.

Методом РФЭС определяют также распределение концентрации элемента по глубине образца. Для этого можно применить травление образца пучками ионов  $Ag^+$ ,  $Kr^+$ . С их помощью с поверхности в течение 1 мин удаляется слой толщиной до нескольких десятков нанометров. После этого производят анализ РФЭС. Через определенное время повторяют травление и анализ. Таким путем можно построить зависимость состава от глубины до нескольких микрометров. Аналогичным способом изучают диффузию элемента с поверхности в объем.

Чувствительность применительно к собственно поверхности можно повысить, если собирать электроны, эмитируемые под малыми углами к плоскости поверхности. В этом случае источником электронов являются в основном атомы на поверхности, а выход фотоэлектронов из более глубоких слоев сильно подавлен.

Применение РФЭС непосредственно для изучения адсорбции и катализа затруднено из-за необходимости поддерживать в условиях эксперимента очень низкие давления (менее  $10^{-4}$  Па), чтобы избежать столкновений фотоэлектронов с молекулами в газовой фазе. При таких давлениях не всегда могут быть достигнуты поверхностные концентрации, достаточные для количественных измерений (приблизительно 0.1 монослоя).

Изучение спектров РФЭС при хемосорбции позволяет определить энергетическую и геометрическую структуру адсорбата, структуру адсорбционных центров, поверхностную концентрацию адсорбата, степень покрытия поверхности и – как следствие – коэффициенты прилипания. Основным источником информации являются химические сдвиги адсорбированных соединений по сравнению с химическим сдвигом соответствующей молекулы в газовой фазе. Кроме необходимости очень низких давлений при таких измерениях сложностью является также необходимость учета изменения работы выхода ( $\phi$ ) при адсорбции. Из-за трудности таких измерений используют значение  $\phi$  для чистой поверхности или для поверхности, полностью покрытой адсорбатом. Обычно используют разностные спектры, полученные вычитанием из суммарных спектров «адсорбент плюс адсорбат» спектров адсорбента, что не всегда корректно.

Мощным источником рентгеновских лучей является синхротронное излучение. В кольцевых ускорителях – синхротронах – высокоэнергетические электроны ускоряются до энергий от 1 до 6 ГэВ. Для спектральных исследований можно выбрать любой диапазон энергий. При этом излучаются электромагнитные кванты в интервале энергий от 9 до  $10^4$  эВ. Интенсивность непрерывной радиации в этом интервале энергий более чем на 2 порядка превосходит интенсивность, получаемую в рентгеновских трубках, что удобно при измерении электронной структуры атомов и молекул, в том числе методом РФЭС.

**Оже-спектроскопия.** Другим видом электронной спектроскопии является оже-спектроскопия, названная так по имени П. Оже, открывшего в 1925 г. явление эмиссии электронов из атома в результате безызлучательного перехода при наличии в атоме вакансии на внутренней электронной оболочке.

Суть метода оже-спектроскопии заключается в следующем. Если под воздействием внешней радиации создается вакансия на одной из внутренних орбиталей (например, на уровне  $K$  на рис. 9.13), то при обратном переходе атома в основное состояние образовавшуюся вакансию может заполнить электрон, находящийся на более высоком уровне, например на уровне  $L_1$  на рис. 9.13 (буквы  $K$  и  $L$  означают мультиплетные значения полного момента количества движения  $l$ ). Выделившаяся при этом переходе энергия может либо испускаться в виде кванта характеристического рентгеновского излучения  $h\nu$  (рентгеновская флуоресценция), либо за счет пе-



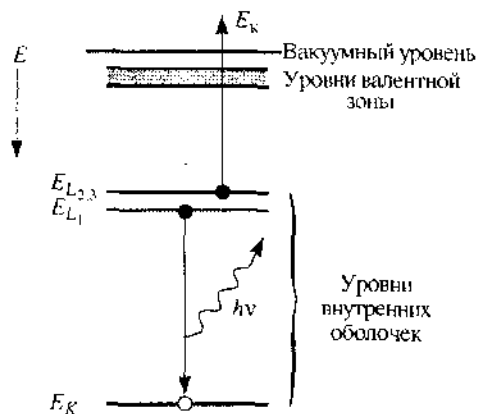


Рис. 9.13. Схема оже-перехода при образовании дырки в  $1s$ -оболочке

редачи энергии другому внутреннему электрону, например  $L_{2,3}$ , привести к эмиссии этого электрона, если энергия связи этого электрона меньше, чем передаваемая ему энергия (оже-процесс). Испускаемый электрон называют оже-электроном и его энергия зависит от положения электронных уровней в атоме. Обычно в оже-спектроскопии используют электроны с энергией 1–5 кэВ. Кинетическая энергия вылетающего электрона в этом случае

$$E_k = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}, \quad (9.9)$$

где  $E_K$ ,  $E_{L_1}$  и  $E_{L_{2,3}}$  – энергии связи для  $K$ - ( $1s$ -),  $L_1$ - (например,  $2s$ -) и  $L_{2,3}$ - (например,  $2p$ -) уровней соответственно при наличии дырки на  $K$ - ( $1s$ -) уровне.

Существуют два способа детектирования в оже-спектроскопии. В первом из них применяют многосеточный анализатор с тормозящим полем, приводящий к низкому отношению сигнал:шум. Действие анализатора состоит в отгалкивании электронов с энергией, меньшей, чем  $E = eV$ , где  $V$  – потенциал, приложенный к сеткам анализатора. Главное его преимущество заключается в том, что электронная оптика используется такая же, как в методе дифракции медленных электронов (см. разд. 4.7). Поэтому в одном и том же приборе измеряют оже-спектры и дифракцию медленных электронов (ДМЭ). Во втором способе используют цилиндрический зеркальный анализатор такого же типа, как в РФЭС. Цилиндрическое зеркало позволяет фокусировать электроны с большого диапазона углов и анализировать до 10% всех электронов, покидающих поверхность. Этот способ дает возможность снимать оже-спектр за время  $10^{-2}$  с по сравнению с 1 мин в первом случае.

Изменение природы химической связи приводит к сдвигу оже-линий, однако интерпретация этих изменений более сложна, чем в РФЭС. Поэтому в

большинстве случаев оже-спектроскопию применяют для химического анализа поверхности. Глубина выхода ( $\lambda$ ) оже-электронов меньше, чем таковая электронов в методе РФЭС. Построение кривой, аналогичной универсальной кривой на рис. 9.12, показало, что с ростом энергии от 10 до 70 эВ величина  $\lambda$  уменьшалась приблизительно от 2.5 до 0.4 нм, а с дальнейшим ростом энергии медленно возрастала. Следовательно, оже-спектроскопия является более чувствительным к структуре поверхности методом, чем РФЭС. Кроме того, интенсивность потока оже-электронов выше, чем интенсивность потока в РФЭС. Это позволяет в оже-спектроскопии получить чувствительность анализа данного элемента 0.05–0.1%, а при анализе поверхности – до 1% монослоя.

Интенсивность эмитированных оже-электронов для легких атомов превышает выход флуоресценции. При переходе к более тяжелым элементам это соотношение меняется на обратное; например, для  $K$ -оболочки элементов с атомным номером  $Z > 33$  (As) флуоресценция преобладает над оже-переходами. Степень ионизации, определяющая вероятность образования вакансий, для  $K$ - и  $L$ -оболочек практически одинакова, для  $M$ -оболочки значительно ниже. Этим методом можно анализировать все элементы, кроме водорода и гелия. Вероятность оже-эффекта уменьшается с ростом порядкового номера элемента. Поэтому проводить химический анализ этим методом проще для легких элементов, чем для тяжелых.

Для повышения чувствительности в оже-спектре получают зависимость не интенсивности  $j$  от энергии, а ее второй производной  $d^2j/dE^2$ .

При больших интенсивностях оже-электронов возможны радиационные повреждения поверхности. Это необходимо учитывать, в особенности при изучении адсорбции.

Как и в методе РФЭС, оже-спектроскопию используют для измерения распределения концентрации данного элемента и диффузии в приповерхностном слое. Для этого оже-спектрометры снабжают устройствами для ионной бомбардировки и распыления поверхностных атомов.

Метод оже-спектроскопии нельзя применять при высоком давлении. В работах Г. Соморджая была разработана аппаратура для исследования адсорбции и каталитической реакции на монокристаллах и других малых поверхностях методами ДМЭ и оже-спектроскопии (рис. 9.14). Поверхность образца сначала изучают в сверхвысоком вакууме методами ДМЭ плюс оже, затем нагревают до температуры реакции, проводят реакцию, и продукты анализируют на газовом хроматографе при высоком давлении. Чувствительность газового хроматографа позволяет анализировать продукты, десорбирующиеся с  $1 \text{ см}^2$  поверхности, и измерять скорости каталитической реакции выше  $10^{-4}$  молек/с в расчете на один активный центр (число оборотов). Проведение каталитической реакции при высоком давлении

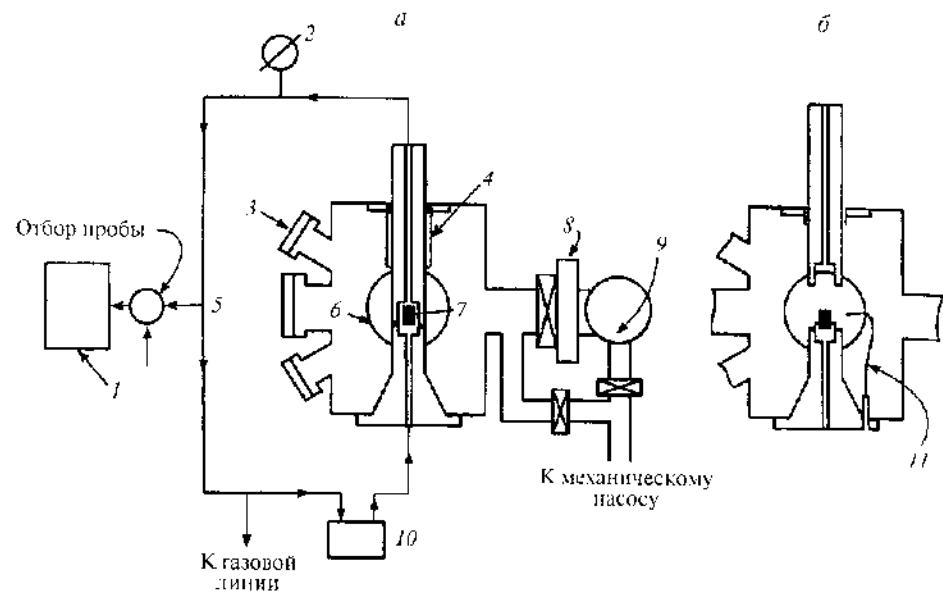


Рис. 9.14. Схемы экспериментального устройства для изучения каталитических реакций *in situ* на монокристаллах или поликристаллических образцах с малой поверхностью при низких и высоких давлениях в интервале от  $10^{-5}$  до  $10^6$  Па (а) и иглочатого вентиля для ввода газа (б)

1 — газовый хроматограф, 2 — манометр, 3 — источник оже-электронов, 4 — приваренный силфон, 5 — масс-спектрометр, 6 — источник электронов для ДМЭ, 7 — образец, 8 — холодная ловушка, 9 — диффузионный насос, 10 — циркуляционный насос газа, 11 — иглочатый вентиль

время от времени прерывается быстрой откачкой и снятием спектров ДМЭ и оже-спектров поверхности. Таким методом был изучен механизм ряда каталитических реакций на малых поверхностях металлов (см. об этом в разд. 9.5).

**Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия.** Внешний фотоэффект, или ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФС, или UPS), был открыт А.Н. Терениным и Ф.И. Вилесовым в 1959 г. К сожалению, о возможности присуждения Нобелевской премии вспомнили лишь после смерти обоих авторов. Принцип УФС — тот же, что и в методе РФЭС, но источником электромагнитной радиации является вакуумный ультрафиолет, т.е. излучение в области 10–40 эВ. Источники фотонов — линии излучения в электроразрядных лампах: He I (21.22 эВ), He II (40.8 эВ), Ne I (16.67 эВ), Ne II (16.85 эВ), Ar I (11.83 эВ) и H (10.20 эВ), а также синхротронное излучение в интервале 20–45 эВ.

Чувствительность метода УФС несколько выше, чем таковая метода РФЭС, —  $< 0.1$  монослоя. Разрешение по энергиям также лучше —  $< 0.1$  эВ. Для определения энергии электронов в методе УФС используют те же формулы [(9.5)–(9.7)], что и в методе РФЭС.

Метод УФС применяют для изучения энергии валентных уровней поверхностных атомов и адсорбированных молекул, определения активных центров адсорбции и катализа, зонной структуры приповерхностных слоев, природы и геометрии адсорбционной связи, идентификации заполненных и вакантных поверхностных уровней, удаленных от уровня Ферми на расстояние меньше 21 (или 40) эВ. К последним относятся, например,  $2p$ - и  $2s$ -уровни кислорода,  $3d$ -уровни легких переходных металлов.

Трудности в интерпретации зонной структуры связаны с изменением работы выхода при адсорбции. Одним из методов калибровки является измерение позиции  $5p$ -уровня физически адсорбированного ксенона, который, как было специально показано, не изменяется при зарядении.

Изучение природы адсорбционной связи возможно также с помощью синхротронного излучения. Зависимость сечения фотоионизации от  $h\nu$  показывает существование минимума Купера для  $4d$ - и  $5d$ -уровней при определенном значении  $h\nu$ . Относительная интенсивность здесь резко возрастает, что позволяет изучить структуру очень детально. В спектре CO при адсорбции на Pt при  $h\nu = 150$  эВ можно наблюдать  $3d$ -орбиталь, которую нельзя видеть в обычном методе УФС.

Хорошим методом изучения структуры поверхности и природы адсорбционной связи является ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARUPS — angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy). При использовании поляризованной ультрафиолетовой радиации получают пики валентных орбиталей различной симметрии в зависимости от азимутального ( $\theta$ ) и полярного ( $\Phi$ ) углов эмиссии. Например, зависимость положения  $4s$ -орбитали CO от  $\Phi$  показывает, что на грани Ni(110) ось молекулы CO наклонена к нормали к поверхности на  $26^\circ$ , а на Pt(111) ось CO нормальна к поверхности. Интенсивность полосы резко возрастает, когда направление поляризованной радиации и эмиссии электронов совпадает с осью молекулы.

Метод ARUPS позволил определить собственные поверхностные состояния и их плотность на разных гранях монокристаллов металлов. Например, на гранях Mo(110) и (100) найдены два поверхностных уровня, отстоящих на 4.5 и 0.5 эВ от уровня Ферми соответственно. Сочетание ARUPS с РФЭС и ДМЭ позволяет определить структуру поверхности и адсорбционного слоя весьма детально.

**Масс-спектропия вторичных ионов.** Метод масс-спектропии вторичных ионов (SIMS — secondary ions mass-spectroscopy) применяют для определения состава поверхности твердого тела. В этом методе поверхность бомбардируют пучком ионов или атомов с энергией, превышающей 1 кэВ. Атомы или кластеры атомов выбиваются (распыляются) с поверхности и их подвергают анализу в обычном масс-спектрометре.

Предел обнаружения может составлять  $\sim 10^{-6}$  от величины монослоя, что значительно лучше чувствительности других методов. Метод SIMS весьма удобен для анализа остаточных примесей на поверхности. Он позволяет обнаруживать примеси в образцах, считающихся «чистыми» по стандартам ДМЭ, РФЭС и оже-спектроскопии. Выход ионов в расчете на одну падающую частицу составляет  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  и зависит от потенциала ионизации атома металла.

Трудности применения метода SIMS и интерпретации полученных результатов связаны с невозможностью надежно отличить тяжелый атом от кластера легких атомов той же массы. Кроме того, физическая природа распыления плохо понята. Выход распыления зависит от химического окружения атома и существенно изменяется от элемента к элементу. Вылет вторичных ионов является результатом не единичного столкновения, а каскада столкновений. Поэтому трудно определить относительное содержание различных элементов по интенсивности линий в спектре SIMS. В диэлектриках мешающим фактором является зарядка поверхности.

**Электронно-стимулированная десорбция.** При электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) бомбардировка поверхности электронами высокой энергии вызывает десорбцию нейтральных молекул, а также ионов и молекулярных фрагментов. Легче всего непосредственно масс-спектрометром детектируются ионизированные частицы. Однако относительный выход разных десорбированных продуктов определяется сечениями взаимодействия электронов с хемосорбированными частицами и в неявном виде отражает их относительную концентрацию на поверхности.

В работах Дж. Йейтса развит метод ЭСД с угловым распределением ионов (ESDIAD – electron stimulated desorption ions angular distribution). При бомбардировке грани W(100) фокусированным электронным пучком наблюдаются резко сфокусированные пучки ионов  $O^+$ , проявляющиеся в ви-

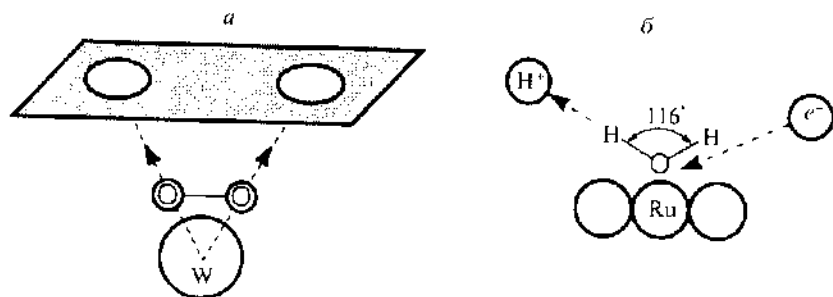


Рис. 9.15. Схема метода электронно-стимулированной десорбции с угловым распределением

а – адсорбция  $O_2$  на W, б – адсорбция  $H_2O$  на Ru

де пятен на экране. Направление ионного пучка может характеризовать угол химической связи между адсорбированной молекулой и поверхностью (рис. 9.15,а). Аналогичным образом, измеряя угол вылета ионов  $H^+$  с грани Ru(100), было показано, что вода адсорбирована в недиссоциированной форме за счет свободной пары электронов кислорода (9.15,б). Угол  $H-O-H$  в адсорбционном комплексе, по этим данным, равен  $116 \pm 10^\circ$ , а в свободном ионе  $H_3O^+$  –  $110.6^\circ$ .

### 9.3. ЧИСТАЯ ПОВЕРХНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Возможность изучать чистую поверхность металлов, свободную от адсорбированных атомов, появилась в конце 1960-х годов с развитием сверхвысоковакуумной техники. Обычно под понятием «сверхвысокий вакуум» понимают давление ниже  $10^{-7}$  Па. Число соударений газа ( $Z$ ) с поверхностью площадью  $1 \text{ см}^2$  за 1 с описывают уравнением Герца–Кнудсена (2.17), см. разд. 2.2. При комнатной температуре

$$Z = 2 \cdot 10^{19} p / (M)^{1/2} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (9.10)$$

где  $p$  – давление (Па), а  $M$  – молекулярная масса.

Поверхность металла содержит  $\sim 10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>. Если на поверхностных атомах металла протекает хемосорбция с коэффициентом прилипания, близким к единице, легко подсчитать, что при давлении  $10^{-6}$  Па поверхность покрывается монослоем газа ( $M = 20 \div 30$ ) за время  $10^2$ – $10^3$  с; при  $10^{-8}$  Па это время составляет сутки. Таким образом,  $10^{-7}$  Па – действительно реальное граничное давление, ниже которого можно изучать атомно-чистые поверхности металлов.

**Поверхностные орбитали металлов.** Схема направлений осей поверхностных  $d$ -орбиталей, образующихся при обрыве ГЦК-решетки переходного металла, изображена на рис. 9.16. На кубической грани (100) вверх от каждого атома направлены ось одной из  $e_g$ -орбиталей вертикально и четыре оси  $t_{2g}$ -орбиталей под углом  $45^\circ$ . На грани ромбического додекаэдра (110), напротив, оси  $t_{2g}$ -орбиталей направлены вертикально, а оси  $e_g$ -орбитали под углом  $45^\circ$  к поверхности. Для грани октаэдра (111) характерно то, что ни одна из осей орбиталей не направлена перпендикулярно поверхности. Как  $t_{2g}$ , так и  $e_g$ -орбитали в этом случае имеют три направления максимальной электронной плотности, создавая тригональную симметрию, причем  $t_{2g}$ -орбитали направлены под углом  $54^\circ 44'$  к грани (111), а  $e_g$ -орбитали – под углом  $35^\circ 16'$ .

Симметрия орбиталей, направленных от поверхности, определяет тип возможных связей как с адсорбирующимися атомами и молекулами, так и

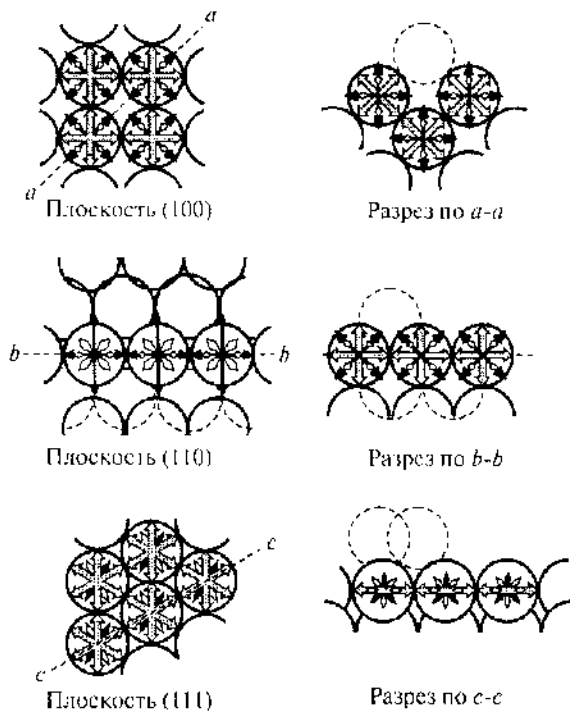


Рис. 9.16. Схема направленных осей  $d$ -орбиталей на гранях (100), (110) и (111) поверхности металлов с гранцентрированной кубической решеткой

Черные стрелки —  $d_{xy}$ -орбитали в плоскости чертежа для граней (100) и (110) и под углом к плоскости для граней (110) и (111); заштрихованные стрелки —  $d_{xz}$ -орбитали в плоскости чертежа; белые стрелки —  $d_{yz}$ -орбитали под углом к плоскости чертежа

между атомами поверхностного слоя. В последнем случае это может вызвать перегруппировку атомов в поверхностном слое с образованием наиболее устойчивой конфигурации. Для образования связей необходимо наличие электронов на простирающихся наружу  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталях. В общем случае распределение электронов на поверхностных атомах переходных металлов отличается от объемного. Считают, что при структуре основного состояния металла  $s^2d^n$  ( $n = 6$  для Fe и  $n = 8$  для Ni) в поверхностных атомах будет преобладать электронная конфигурация  $s^1d^{n+1}$  (для Fe —  $s^1d^7$ , для Ni —  $s^1d^9$ ). Элементы в начале периода (Sc, Ti, V) имеют предпочтительную конфигурацию поверхностного атома  $s^2d^n$ .

Электронные свойства поверхности переходных металлов определяются перекрыванием  $d$ -орбиталей и образованием поверхностных зон вблизи уровня Ферми. Эти зоны обнаруживают методом УФС. Зарядение поверхности, направление переноса заряда обусловлено перетеканием заряда между поверхностными и объемными уровнями. Уровни глубоких оболочек поверхностных атомов сдвигаются без изменения взаимного расстояния по отношению к своему положению в объеме. Пики вблизи уровня Ферми в спектрах УФС чувствительны к загрязнениям и часто исчезают при адсорбции, что подтверждает их принадлежность к поверхностным  $d$ -состояниям с легко возбуждаемыми электронами.

**Атомная структура чистых поверхностей.** Как уже указывалось в разд. 4.7, на поверхности чистых металлов, по данным ДМЭ, преобладают низкоиндексные устойчивые грани (100), (111) и (110). Перестройка поверхности приводит к образованию сверхструктур. Например, на кубической грани Pt(100) образуется поверхностная структура (5×1), или hex, в которой шесть рядов поверхностного слоя накладываются на пять атомных рядов следующего объемного слоя (рис. 9.17). Подобная структура весьма устойчива и сохраняется на грани Pt(100) вплоть до точки плавления. Причиной перестройки является уменьшение плотности свободных электронов и свободной энергии при увеличении плотности упаковки.

Подобные структуры обнаружены на грани (100) других металлов с ГЦК-структурой: Pd, Ir, Au, а также на многих других гранях, причем в поверхностном слое, как правило, наблюдается сжатие. Исследования показали, что перестройка поверхности не связана с наличием примесей. Возможной причиной поверхностного сжатия является то, что меньшее число соседних атомов позволяет поверхностным атомам осуществить большее перекрытие атомных орбиталей и получить более короткие связи.

Если разрезать монокристалл под малым (5–15°) углом к поверхности, образуются грани высоких миллеровских индексов, которые быстро перестраиваются. Анализ данных ДМЭ показал, что в этих случаях всегда возникают ступенчатые поверхности, состоящие из террас граней с низкими индексами, разделенные ступеньками моноатомной высоты. На рис. 9.18 изображена ступенчатая поверхность Pt, состоящая из граней (111) шири-

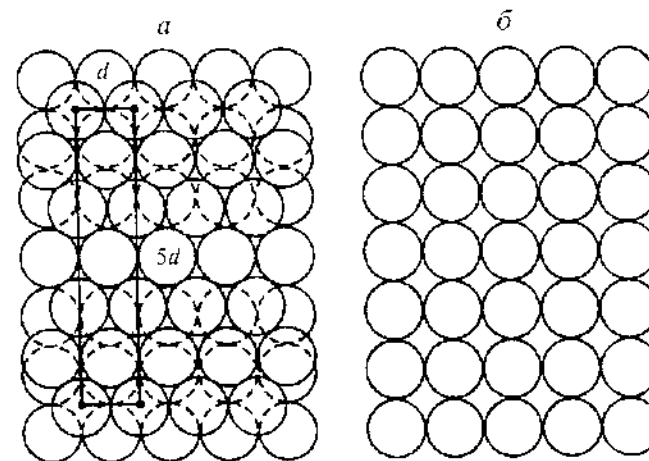


Рис. 9.17. Схема гексагональной перестройки верхнего слоя грани Pt(100), приводящей к структуре hex

а — верхний слой, б — нижележащий слой

ной в шесть атомов и моноатомного участка грани (100). Такая структура  $6(111) \times (100)$  соответствует грани с миллеровским индексом (557). Если разрезать монокристалл Pt под углом к двум низкоиндексным поверхностям, можно получить более сложную ступенчатую структуру. На рис. 9.19 изображена поверхность  $7(111) \times (310)$ , на которой можно видеть вторичные ступеньки, называемые узлами (кинками).

Ступенчатые поверхности термостабильны и на чистых поверхностях Pt и Cu в вакууме могут сохраняться до температур, близких к температурам плавления. В случае Pt ступенчатые поверхности, соответствующие граням с миллеровскими индексами (112), (113), (122) и (012), были стабильны при всех условиях эксперимента – при нагревании, адсорбции различных газов, катализе и т.д. По многим данным, ступенчатые поверхности обладают повышенной адсорбционной и каталитической активностью.

Все данные об атомной структуре поверхности, полученные с применением методов ДМЭ и ионного проектора, относятся к монокристаллам. В практике исследований катализа и поверхностных явлений часто синтезируют поликристаллические образцы. Для них характерно образование большого количества точечных и протяженных дефектов, границ зерен, дислокаций и т.д. Например, при получении металлического катализатора из расплава в нем содержатся  $10^5$ – $10^7$  дислокаций на  $1 \text{ см}^2$  и точечные дефекты. Деформация увеличивает концентрацию дислокаций до  $10^{10}$ – $10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Пленки металлов, полученные конденсацией из пара, как правило, поликристаллически. Но даже в случае монокристаллических пленок число дефектов весьма велико. Для серебряных пленок показано, что на  $1 \text{ см}^2$  поверхности содержатся  $10^8$ – $10^{12}$  дислокаций и большое число дефектов иного рода.

Точечные дефекты в металлах могут образовываться следующими способами:

1) перемещением к поверхности, в дислокацию и т.д. атома из какой-нибудь узла решетки с образованием вакансии или дефекта Шоттки;

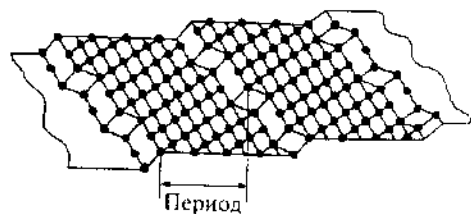
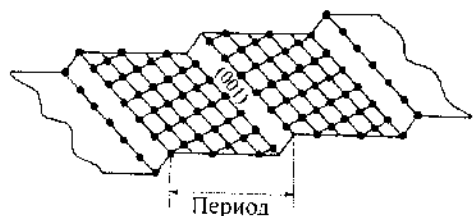


Рис. 9.18. Схематическое изображение ступенчатой поверхности Pt $6(111) \times (100)$

Рис. 9.19. Схематическое изображение ступенчатой поверхности Pt $7(111) \times (310)$ , имеющей узлы (кинки)

2) перемещением атома в межузельное положение с образованием дефекта Френкеля;

3) введением примесей в межузельную позицию;

4) заменой атома основного металла примесным атомом с образованием дефекта замещения.

Образуются и протяженные дефекты, аналогичные дефектам в оксидных катализаторах, рассмотренным нами в разд. 7.5. Наилучший метод их изучения – прямое наблюдение в атомном масштабе методами электронной микроскопии высокого разрешения, СТМ и ионного проектора.

## 9.4. АДСОРБЦИЯ НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

**Общие закономерности.** Обращает на себя внимание сходство каталитических свойств переходных металлов, их оксидов и комплексов. Все они катализируют реакции с участием водорода (гидрирование и дегидрирование) и олефинов, а также некоторые реакции окисления. Относительные ряды прочности связи различных лигандов в комплексах соответствуют рядам прочности хемосорбции на том же металле. Например, в гомогенных карбонильных комплексах прочность связи CO с металлами близка к прочности связи CO, хемосорбированного на тех же металлах. То же относится к общим чертам для хемосорбции олефинов и гомогенных комплексов олефинов. Каталитические яды для реакций на металлах – соединения S, O, N, P, As и других атомов со свободной парой электронов – являются также ядами для реакций с участием оксидов и комплексов.

Общее свойство переходных металлов и их соединений – наличие *d*-орбиталей – объясняет каталитическую активность. Электропроводность же в некоторых случаях может обеспечить нужный заряд адсорбированной молекулы или легкость протекания окислительно-восстановительной реакции. Однако она не является основной причиной каталитического действия переходных металлов.

Наиболее каталитически активны переходные металлы VIII группы: Pt, Pd, Rh, Co, Fe, Ni и др. На рис. 9.20 показано изменение начальных теплот адсорбции водорода ( $Q_{\text{адс}}$ ) в ряду переходных металлов. Видно, что  $Q_{\text{адс}}$  уменьшается к концу периода одновременно с ростом каталитической активности. Теплоты адсорбции этилена изменяются аналогичным образом, хотя их абсолютные значения больше (200–400 кДж/моль). На рис. 9.21 приведены данные по изменению каталитической активности переходных металлов в гидрировании этилена. Из сопоставления этих двух рисунков следует, что на наиболее активных катализаторах водород (и олефины) адсорбируется слабо.

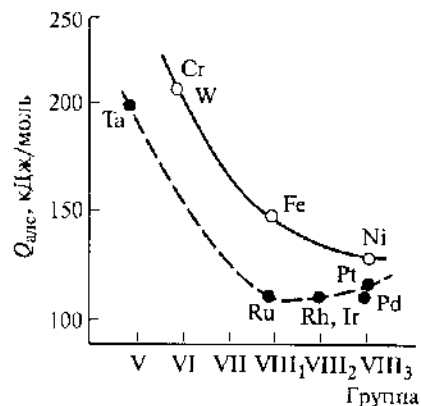


Рис. 9.20. Начальные теплоты адсорбции водорода на переходных металлах  
Белые кружки – металлы 4-го периода, черные – металлы 5-го и 6-го периодов

На рис. 9.20 и 9.21 отсутствуют данные для Mn. Есть сведения, что относительный минимум каталитической активности в ряду металлов 4-го периода приходится на Mn (электронная конфигурация  $d^5s^2$ ).

В предыдущем разделе были рассмотрены  $d$ -орбитали, направленные от поверхностного атома переходного металла наружу. Эти орбитали участвуют в связи с адсорбированными молекулами.

Согласно М. Будáру и О. Бику, существует соответствие между  $d$ -характером металлической связи (по Полингу) и каталитической активностью. На рис. 9.22 показана зависимость между этой величиной и логарифмом каталитической активности в гидрировании этилена. Подобные корреляции сейчас редко применяют для подбора катализаторов. Более успешно их применяли при рассмотрении адсорбции и катализа на сплавах (см. разд. 9.6).

В металлах, находящихся в конце переходного ряда,  $e_x$ -орбитали достаточно свободны, чтобы участвовать в  $\sigma$ -связывании (донорно-акцепторном), а  $t_{2g}$ -орбитали достаточно заселены, чтобы участвовать в  $\pi$ -связыва-

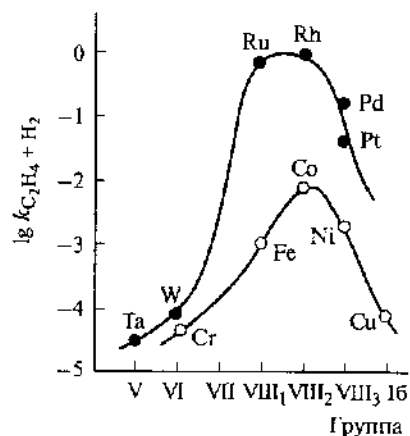


Рис. 9.21. Каталитическая активность переходных металлов в гидрировании этилена

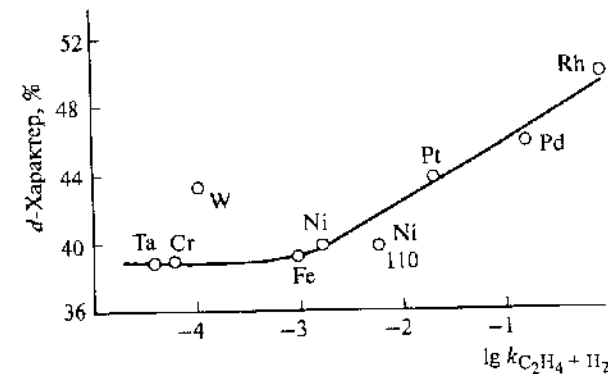


Рис. 9.22. Зависимость логарифма каталитической активности переходных металлов, отнесенной к  $1 \text{ м}^2$  поверхности, от  $d$ -характера металлической связи по Полингу в гидрировании этилена

нии (дативном). На рис. 9.23 дана схема адсорбции этилена на грани Ni(100), вполне аналогичная схеме строения  $d$ -комплексов, рассмотренной в разд. 7.3. На плоскости (110)  $\text{C}_2\text{H}_4$  должен адсорбироваться под углом  $45^\circ$  к поверхности. Плоскость (111) менее пригодна к адсорбции олефина. Наиболее высокие энергии связи наблюдаются на плотноупакованных гранях (100) и (110). На гранях металлов с высокими кристаллографическими индексами адсорбированная частица связана менее прочно, чем на низкоиндексных гранях (100) и (111).

В разд. 4.7 мы обсуждали открытие двумерных упорядоченных фаз при адсорбции на переходных металлах. На рис. 9.24 показано изменение структуры грани Ni(110) при адсорбции  $\text{O}_2$  при комнатной температуре. По мере накопления кислорода на поверхности она перестраивается в двумерные оксидные фазы  $(3 \times 1)$ ,  $(2 \times 1)$  и  $(1 \times 3)$ . В более тщательных исследованиях обнаружили также образование сверхструктур с периодом

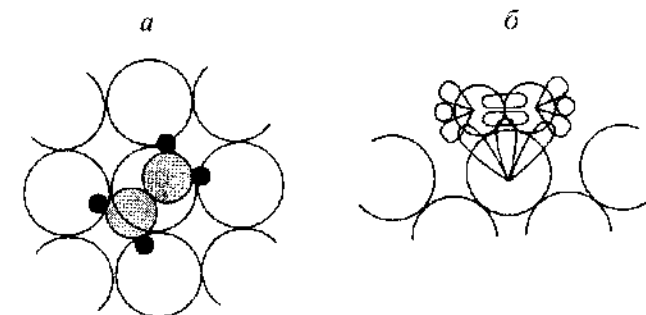


Рис. 9.23. Схема адсорбции этилена на кубической грани Ni  
а – плоскость (100), б – сечение по линии C–C-связи этилена

решетки в десятки нанометров. Например, при адсорбции  $O_2$  на той же грани Ni(110) при 300 °C в очень узком интервале покрытий от 0.555 до 0.625 монослоя наблюдались четыре различные структуры. Их период решетки охватывал десятки атомов поверхности, а переход одной структуры в другую совершался скачкообразно.

Резкое падение теплоты адсорбции наблюдается на грани (100) при достижении половины монослойного покрытия. В равновесии до  $\theta = 0.5$  образуется структура  $(2 \times 2)$ , в которой ни один из атомов, соседних с адсорбирующим центром, не занят. Все последующие центры занимает адсорбат со значительно меньшей теплотой адсорбции из-за диполь-дипольного отталкивания соседних частиц. При термодесорбции CO с грани W(100) обнаружено три максимума в десорбционном спектре:  $\alpha$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Исследование спектра РФЭС CO при адсорбции на этой грани показало, что  $\alpha$ -состояние отличается от  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , но никаких различий между  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -состояниями не наблюдается, хотя  $E_{дес} (\approx Q_{адс})$  различны. Отношение площадей пиков  $\beta_1/\beta_2 = 1$ . Следовательно, с химической точки зрения – это одно и то же состояние. На гранях металла другой симметрии, естественно, латеральное отталкивание приведет к другим, но также дискретным зависимостям  $Q_{адс}$  от  $\theta$ .

Отталкивание между соседними адсорбированными частицами является главной причиной упорядочивания. По термодинамическим причинам молекула при адсорбции стремится занять адсорбционный центр, который не зависит от  $\theta$  и имеет ближайших соседей, которые также не зависят от  $\theta$ . Более плотная упаковка происходит в присутствии других адсорбатов.

На образование двумерных фаз влияют также кинетические причины. При низких энергиях активации поверхностной диффузии (5–15 кДж/моль)

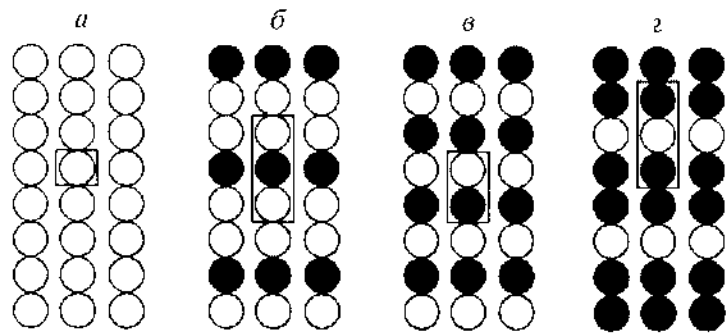


Рис. 9.24. Измененная структура грани Ni(110) при адсорбции  $O_2$  при комнатной температуре (по данным ДМЭ)

*a* – чистая поверхность, *б* – при заполнении 1/3 монослоя атомами кислорода, *в* – 1/2 монослоя, *г* – 2/3 монослоя. Черные кружки – атомы Ni, белые – атомы O

двухмерные фазы образуются только при низких температурах, так как при повышении температуры адсорбат становится очень подвижным. При высоких энергиях активации диффузии (20–40 кДж/моль) и низких температурах двумерная фаза не может образоваться, потому что тепловой энергии адсорбированной частицы недостаточно для преодоления потенциального барьера диффузии и достижения наиболее выгодного центра адсорбции. В реальных условиях тепловое движение всегда нарушает двумерный порядок в той или иной степени, и в общем случае с ростом температуры степень упорядочивания уменьшается. Метод ДМЭ показывает некую усредненную картину, из которой можно рассчитать и степень беспорядка.

Отмечено также образование островков (или доменов, или кластеров) при адсорбции. Каждый островок имеет упорядоченную и часто одинаковую двумерную структуру, но они по-разному ориентированы друг к другу даже на одной и той же грани. Такие несоответствия вызваны накоплением ошибок в расстояниях между атомами адсорбата в каждом островке.

Образование двумерных фаз может происходить по механизму образования и роста двумерных зародышей. Началом образования зародышей могут быть точечные и протяженные дефекты на поверхности, в том числе ступеньки (см. рис. 9.18). Однако ступеньки могут и разрушать упорядоченный слой. Например, упорядоченные углеродные слои (кокс) образуются на низкоиндексных поверхностях (111) и (100) Ir и Pt и не образуются на ступенчатых поверхностях.

**Адсорбция водорода на чистых металлах.** Водород на металлах адсорбируется в атомарной форме. Для водорода следует ожидать прочной хемосорбции двух типов: а) за счет перекрывания  $1s$ -орбитали атомарного водорода с  $e_g$ - ( $d_{z^2}$ -)орбиталью металла, перпендикулярной поверхности, и б) в октаэдрических межузлиях (их четыре вокруг каждого атома металла), где  $1s$ -орбиталь водорода взаимодействует с пятью лепестками  $e_g$ -орбиталей – четырьмя от атомов металла верхнего слоя и одним от следующего (второго) слоя.

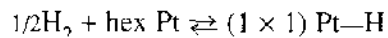
При десорбции происходит рекомбинация  $H + H \rightarrow H_2$ , и десорбция  $H_2$  протекает по второму порядку. Энергия активации диссоциативной адсорбции  $H_2$  изменяется от 1 до 8 кДж/моль и зависит от типа кристаллографической грани. На ступенчатых поверхностях скорость адсорбции  $H_2$  на порядок выше, чем на гладкой поверхности, а энергия активации очень низкая. При термодесорбции чаще всего наблюдаются два пика атомарной адсорбции –  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . При очень низких температурах может происходить молекулярная адсорбция  $H_2$ , показывающая при термодесорбции  $\alpha$ -пик.

Форму потенциального барьера при адсорбции и десорбции  $H_2$  на металлах изучали методами молекулярных пучков (см. разд. 4.2) и углового рас-

сеяния десорбированных молекул (см. разд. 4.3). Оказалось, что при термодесорбции  $H_2$  с грани Ni(111) в пике  $\beta_1$  (слабая форма адсорбции H) десорбированные молекулы  $H_2$  распределены по закону  $\cos\varphi$  (4.32), что соответствует равновесному распределению. В пике  $\beta_2$ - $H_2$  (прочная форма адсорбции H) наблюдали резко направленную десорбцию по закону  $\cos^{4.5}\varphi$ . Такая особенность десорбции  $H_2$  в пике  $\beta_2$  была объяснена прохождением молекулы  $H_2$  через потенциальный барьер в момент десорбции. Молекула  $H_2$  как бы еще не сформировалась; она не спускается в промежуточную потенциальную яму, получает поступательное возбуждение и термализуется при дальнейших столкновениях в газовой фазе. Величина потенциального барьера при адсорбции  $H_2$  была измерена и в экспериментах по взаимодействию молекулярных пучков  $H_2$  разной энергии с поверхностью металлов.

Применение метода ДМЭ для изучения механизма адсорбции водорода на чистых металлах затруднено тем, что слой водорода сам по себе не дает дифракционной картины. Поэтому для суждения о структуре адсорбционного слоя водорода используют данные по изменению ДМЭ металла в присутствии водорода в сочетании с данными термодесорбции, УФС, РФЭС, ионного проектора и измерений работы выхода  $\phi$ . Наиболее детально изучена адсорбция  $H_2$  на Pt.

На грани Pt(100), как указано в разд. 4.7, могут существовать равновесная гексагональная структура hex Pt и неравновесная  $(1 \times 1)$ . На равновесной структуре при комнатной температуре  $H_2$  почти не хемосорбируется, а на структуре  $(1 \times 1)$  адсорбция протекает почти мгновенно; коэффициент прилипания на ней по меньшей мере в  $10^3$  раз больше, чем на структуре hex. После адсорбции  $H_2$  на hex Pt происходит перестройка поверхности: после адсорбции образуется структура  $(1 \times 1)$  Pt:



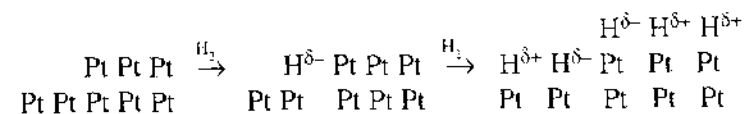
Такое различие в адсорбции можно объяснить, привлекая представления о направленных наружу  $d$ -орбиталях. Они существуют на грани (100) –  $(1 \times 1)$  Pt и отсутствуют на грани (100) – hex Pt. В последнем случае происходит горизонтальное перекрытие  $d$ -орбиталей с образованием циклов, подобных бензольному. В спектре УФС при адсорбции  $H_2$  на Pt(100) появляется пик на 5.5 эВ ниже уровня Ферми ( $E_F$ ), соответствующий связи Pt–H, и исчезает пик около  $E_F$ , соответствующий поверхностным  $d$ -орбиталям.

На грани Pt(110) водород адсорбируется в желобах между атомами Pt, выступающими на гребнях рядов атомов Pt.

На грани Pt(111) при термодесорбции водорода наблюдают два пика –  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , относящихся к адсорбции в атомарной форме. По данным измере-

ний  $\phi$ . при  $\theta < 0.5$  монослоя (пик  $\beta_1$ ) значение  $\Delta\phi$  положительно (рост работы выхода), а при  $\theta > 0.5$  (пик  $\beta_2$ ) – отрицательно (уменьшение  $\phi$ ). Таким образом, при  $\theta < 0.5$  водород на поверхности заряжен отрицательно, а при  $\theta > 0.5$  – положительно. Последовательная адсорбция  $H_2$  и  $D_2$  (или, наоборот,  $D_2$  и  $H_2$ ) приводит к полному перемешиванию. Иначе говоря, в адсорбированном состоянии в монослое все атомы водорода имеют одинаковые химические свойства.

На ступенчатой поверхности  $9(111) \times (111)$  Pt при термодесорбции  $H_2$  кроме двух низкотемпературных пиков  $\beta_1$  и  $\beta_2$  появляется третий, высокотемпературный, пик, соответствующий водороду, заряженному отрицательно. Этот водород адсорбируется, по-видимому, вблизи ребер ступенчатой поверхности (см. рис. 9.18). После этого протекает адсорбция  $H_2$  в слабой атомарной форме



Именно такие ступенчатые грани каталитически активны в реакциях гидрирования и  $H_2$ – $D_2$ -обмена. Активными центрами являются, вероятно, центры прочной хемосорбции  $H_2$ , т.е. атомы Pt на ребрах этих ступенек.

Разнообразные поверхностные двумерные фазы наблюдали и при исследовании адсорбции  $H_2$  на других переходных металлах методом ДМЭ. На гранях (100) при  $\theta$  меньше монослоя распространены структуры  $(2 \times 2)$ . Исследование спектров УФС показало исчезновение при адсорбции максимумов эмиссии в области 0–2 эВ ниже уровня Ферми, отвечающих поверхностным  $d$ -орбиталям. На гранях (111), (110) и (100) ближе к  $E_F$  по энергии находятся  $e_g$ -орбитали (см. рис. 9.4 и 9.6), однако заполнение  $t_{2g}$ -орбиталей больше, чем  $e_g$ ; верхние  $t_{2g}$ -орбитали имеют разрыхляющий характер и охватывают большее пространство. На грани (100) при адсорбции  $H_2$  в основном уменьшается эмиссия, соответствующая  $e_g$ -орбиталям, образующей связь M–H. Орбитали  $t_{2g}$  также участвуют в связи на грани (100) за счет перекрытия четырех лепестков с  $s$ -орбиталью атома H. На грани (111) связь с  $s$ -орбиталью атома H осуществляют три  $e_g$ -орбитали, наклоненные под углом  $35^\circ 16'$  к поверхности. Общей тенденцией является стремление атома H достичь наибольшего координационного числа при адсорбции вплоть до растворения в приповерхностном слое.

Недавно для изучения адсорбции водорода на Pt и Rh был применен метод ЯМР  $^1H$ . Исследование показало, что на поверхности Rh и Pt при адсорбции соблюдается соотношение H : Rh (Pt) = 1 : 1. При адсорбции на нанесенной платине наблюдаются две формы водорода: одна – на самом металле, другая – на границе металл–носитель.



Одновременно с адсорбцией может происходить растворение водорода в объеме металла. При взаимодействии водорода с Pd, а также с Cr, Ni и другими металлами образуются объемные гидриды. Наиболее подробно исследована система Pd-H<sub>2</sub>, в которой при -70 °C образуется PdH<sub>2</sub>, а при более высокой температуре – нестехиометрическое соединение (например, PdH<sub>0.6</sub> при 100 °C).

**Адсорбция монооксида углерода на металлах.** Механизм адсорбции оксида углерода на металлах, как и на оксидах (см. разд. 7.4), в значительной степени доказан с помощью методов ИК-спектроскопии, УФС, ДМЭ, метода молекулярных пучков. Как и на оксидах, при адсорбции СО на металлах наблюдаются частоты С-О-колебаний в области 1800–2200 см<sup>-1</sup>.

Согласно распространенной интерпретации, ИК-полосы поглощения с частотой выше 2000 см<sup>-1</sup> относятся к линейным карбонилам М=С=О, а полосы ниже 2000 см<sup>-1</sup> – к мостиковым М<sub>2</sub>С=О. В первых из них ослаблено дативное взаимодействие между t<sub>2g</sub>-орбиталями металла и лигандом (СО) и соответственно упрочнена связь С=О, а донорно-акцепторное взаимодействие с e<sub>g</sub>-орбиталями усилено. В мостиковых структурах связь М—С более прочная, а связь С=О более слабая, дативное взаимодействие усилено, а донорно-акцепторное взаимодействие ослаблено по сравнению с линейными комплексами. Частота колебаний С=О уменьшается с увеличением числа атомов металла, вовлеченных в связь.

Данные по ИК-спектрам находятся в хорошей корреляции с измерениями работы выхода φ. На большинстве переходных металлов при адсорбции СО работа выхода возрастает (на 0.6–1.4 эВ), т.е. происходит отрицательное заряджение поверхности с образованием [СО]<sup>δ-</sup>. С ростом заряджения полоса колебаний СО ν<sub>СО</sub> сдвигается в низкочастотную область (менее 2000 см<sup>-1</sup>). На Cu, Ag и Au при адсорбции СО поверхность заряжается положительно с образованием [СО]<sup>δ+</sup>, повышается ν<sub>СО</sub>, упрочняется связь СО, поскольку 5σ-орбиталь (см. рис. 7.18), с которой переходит электрон, является слаборазрыхляющей.

При заполнении поверхности мостиковые структуры СО образуются первыми, затем, по мере нехватки места на поверхности, появляются линейные формы. При десорбции, наоборот, мостиковые формы исчезают последними.

Применение метода ДМЭ к адсорбции СО на грани Ni(100) показало, что при заполнении до 0.5 монослоя образуется простая структура c(2 × 2), которую можно объяснить возникновением попарных мостиков СО между двумя атомами Ni. При θ = 0.61 образуется новая однородная структура и при дальнейшем росте заполнения до θ = 0.69 эта структура сжимается. Обнаруженные структуры были соотнесены с фазами α, α<sub>0</sub> и β, проявляющимися при термодесорбции. По этим данным была построена «фазовая

диаграмма» температура – заполнение адсорбированным СО. В тройной «эвтектической» точке сосуществовали три поверхностные фазы: α – c(2 × 2), гексагональная β и разупорядоченная α<sub>0</sub>.

На грани Ni(111) при заполнении СО до θ = 1/3 работа выхода линейно растет с заполнением, теплота адсорбции уменьшается от 125 до 110 кДж/моль, а в картине ДМЭ появляется структура (√3 × √3)R30°. Эта структура объясняется взаимным притяжением адсорбированных молекул СО с образованием островков-кластеров, например ромбов из четырех молекул СО. Положение таких ромбов по отношению к Ni-подложке не уточняется, но предполагается, что каждая молекула СО является мостом между двумя атомами Ni. Дальнейший рост заполнения до θ = 0.53 приводит к дополнительному росту φ, теплота адсорбции уменьшается до 85 кДж/моль из-за отталкивания, коэффициент прилипания уменьшается от 1 почти до 0. При дальнейшем росте θ структура (√3 × √3)R30° превращается в структуру из различно ориентированных доменов c(1 × 2) и hex. Расстояние между адсорбированными молекулами СО (0.33 нм) становится даже меньше, чем диаметр молекулы СО в газовой фазе.

На грани Ni(110) при адсорбции СО вначале образуется структура c(2 × 2), которая затем переходит в (4 × 2) и, наконец, в (2 × 1). Теплоты адсорбции СО на разных гранях Ni различаются мало. Мало отличаются и величины Δφ – от +1.2 до +1.4 эВ на разных гранях. Это указывает на одинаковый характер связи СО с Ni на всех гранях.

Аналогичные карбонильные структуры образуются и на других переходных металлах. Для металлов 5-го и 6-го периодов вследствие больших радиусов атомов металла более вероятны линейные комплексы. Тем не менее, по данным ДМЭ, при адсорбции СО на Pd образуются структуры, весьма похожие на структуры его электронного аналога Ni. На гранях (100) Pt и Ir после адсорбции СО, как и при адсорбции H<sub>2</sub>, наблюдался переход от hex для чистой поверхности до (1 × 1).

Типичный спектр УФС для адсорбции СО на переходных металлах и несколько интерпретаций наблюдаемых пиков приведены на рис. 9.25. Существенной их особенностью является наличие α-пика при 8±1 эВ и β-пика при 11 ± 0.5 эВ ниже E<sub>F</sub>. Наиболее общепризнанной является модель III. Согласно этой модели, α-пик является наложением двух пиков, которые иногда удается разделить: для грани Ir(100) на пики при 8.5 и 7.2 эВ; первый из них соответствует 1π-орбитали карбонильного комплекса (см. рис. 7.18), а второй – 5σ-орбитали. Более низко расположенный β-пик соответствует 4σ-орбитали.

Как указано в разд. 7.4, при адсорбции СО образуются донорно-акцепторная связь за счет взаимодействия заполненной 5σ-орбитали СО и вакантной d<sub>z<sup>2</sup></sub>-орбитали металла, а также дативная связь при взаимодействии

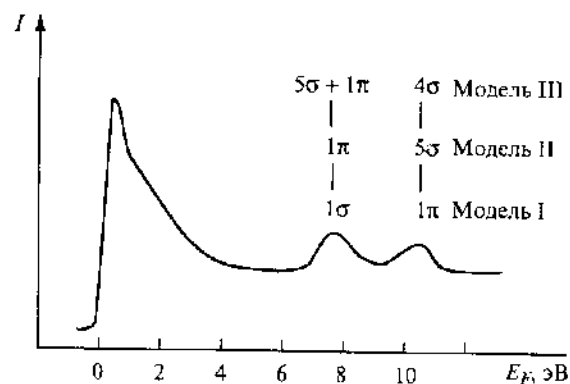


Рис. 9.25. Схема максимумов в ультрафиолетовом фотоэлектронном спектре при адсорбции CO на переходных металлах

$I$  — интенсивность УФ-спектра при адсорбции CO

вакантной  $2\pi^*$ -орбитали CO с заполненными  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталями металла. Из трех обнаруживаемых методом УФС орбиталей ( $5\sigma$ ,  $1\pi$ ,  $4\sigma$ ), следовательно,  $5\sigma$ -орбиталь должна при адсорбции изменяться наиболее сильно по положению и интенсивности при изменении металла, а  $4\sigma$ - и  $1\pi$ -орбитали изменяются мало.

Третий пик на рис. 9.25, находящийся непосредственно ниже  $E_F$ , относится к поверхностным  $d$ -орбиталям самого металла. Его интенсивность резко уменьшается при адсорбции CO. Локализованные заполненные поверхностные орбитали вблизи  $E_F$  на переходных металлах, по крайней мере на грани (100), имеют симметрию  $t_{2g}$ -орбиталей. Они сильно перекрываются с разрыхляющими  $\pi^*$ -орбиталями с образованием дативной связи, т.е. происходит перенос заряда от металла к лиганду. Одновременно растет работа выхода.

Изучение механизма элементарного взаимодействия CO с поверхностью металлов методом молекулярных пучков свидетельствует о двух разных типах зависимости коэффициента прилипания ( $s_0$ ) от кинетической энергии молекул в пучке ( $E_k$ ). Рост  $s_0$  с ростом  $E_k$  (например, для адсорбции CO на W) характерен для «прямой» активированной адсорбции. Уменьшение  $s_0$  с ростом  $E_k$  (например, на Ni и Ir) характерно для адсорбции с подвижным прекурсором и последующей прочной хемосорбцией (см. разд. 4.4).

На многих металлах протекает диссоциативная адсорбция CO, при которой могут образовываться упорядоченные слои атомов C и O. На Ti(0001) при адсорбции CO образуются структуры  $p(2 \times 2)$  как для атомов C, так и для атомов O. Островки этих структур несколько сдвинуты друг

относительно друга. Данные ДМЭ указывают на образование структуры  $c(2 \times 2)$  на Fe(100), в которой атомы C и O беспорядочно распределены в тетрагональных позициях. Такому распределению способствуют одинаковые расстояния Fe—C и Fe—O, равные 0.193 нм.

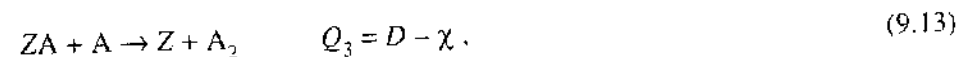
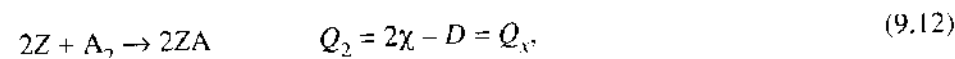
При очень малых заполнениях теплота адсорбции CO на Pt достигает 160 кДж/моль, что соответствует диссоциативной адсорбции CO, по-видимому, на ребрах или на кинках кристалла.

## 9.5. ПРОСТЕЙШИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

**Каталитическая рекомбинация атомов  $A + A \rightarrow A_2$ .** Простейшей высокоэкзотермической каталитической реакцией является рекомбинация атомов  $A + A \rightarrow A_2$ . Поэтому неслучайно, что именно на примере этой реакции были впервые обнаружены неравновесные эффекты уноса энергии.

Р. Мэдикс и другие изучили перенос энергии к поверхности при рекомбинации атомов водорода и кислорода на поликристаллических проволочках Fe, Ni, Cu, Ag, Pt, W. Атомы получали в разряде и направляли их поток на катализатор. Значения коэффициента аккомодации определяли при использовании нити как калориметра и катализатора одновременно. В обоих случаях ( $H + H$  и  $O + O$ ) высокие коэффициенты аккомодации ( $\epsilon \approx 0.5$ ) были получены для металлов группы меди, для O на Ag — даже 0.95, для H на Ag — 0.87. Для остальных металлов значения  $\epsilon$  были гораздо ниже (от 0.07 до 0.98), что указывает на значительный унос энергии продуктами реакции.

Каталитическая реакция  $2A \rightarrow A_2$  на активном центре Z может быть представлена в виде следующей схемы:

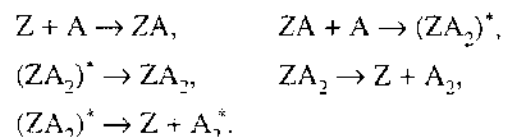


где  $Q_i$  — тепловой эффект элементарной стадии,  $\chi$  — теплота хемосорбции атомов,  $D$  — энергия связи в двухатомной молекуле,  $Q_{\chi}$  — теплота хемосорбции молекулы  $A_2$ . Если стадия (9.13) экзотермична, а величина  $\chi = (D - Q_{\chi})/2$ , то

$$Q_3 = 1/2(D - Q_{\chi}) > 0. \quad (9.14)$$

Поскольку  $Q_i \rightarrow 0$  при степени заполнения  $\theta \rightarrow 1$ , с двухатомной молекулой может уходить максимальная энергия  $D/2$ . Значения  $\epsilon < 0.5$  возможны, если: 1) теплота адсорбции атомов А не полностью воспринимается щелью, 2) центры Z быстро заполняются при диссоциативной адсорбции, 3) атомы А адсорбируются эндотермически по отношению к молекуле  $A_2$ , т.е. в состоянии подвижного прекурсора.

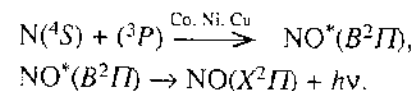
В работе С.В. Ковалевского и других было показано, что при рекомбинации атомов азота или дейтерия на ряде поверхностей могут образовываться колебательно-возбужденные молекулы  $A_2^*$ :



Комплекс  $(ZA_2)^*$  может быть колебательно-возбужденным с последующей релаксацией колебательной энергии. Если это предположение справедливо, процесс в целом должен будет зависеть от скорости дезактивации. Действительно, на опыте наблюдались корреляция между независимо измеренными коэффициентами аккомодации колебательной энергии ( $\epsilon$ ) и коэффициентами рекомбинации атомов ( $\gamma$ ), а также их численная близость.

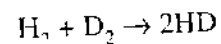
Образование электронно-возбужденных молекул при рекомбинации атомов N на металлах наблюдалось в работах П. Хартека. При пропускании потоков  $N_2$  и  $O_2$  из разряда при давлении 100 Па над поверхностями Ni, Co, Ag наблюдалось красное свечение. Первоначально на поверхности при рекомбинации атомов N образуются электронно-возбужденные молекулы на высоких колебательных уровнях в метастабильном состоянии  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Покидая поверхность, эти молекулы диффундируют в газовую фазу и в результате столкновения с другими молекулами переходят в состояние  $N_2(B^3\Pi_g)$  на шестом и восьмом колебательных уровнях. Этот переход происходит потому, что кривые потенциальных энергий термов  $N_2(B^3\Pi_g)$  и  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  пересекаются вблизи уровней  $v' = 6$  и 8. Образующиеся молекулы  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  немедленно излучают с частотой первой положительной группы полос возбужденного  $N_2$ .

Голубое свечение, наблюдавшееся при пропускании атомов N с добавкой атомов O над поверхностями Co, Ni, Cu, объясняется образованием возбужденных молекул  $NO(B^2\Pi)$  по схеме



Образование поступательно- и колебательно-возбужденных молекул  $N_2^*$  наблюдали при изучении методом ЛИФ (см. разд. 4.2) рекомбинации атомов N после их прохождения сквозь железную мембрану. Результаты были объяснены колебательным возбуждением молекул  $N_2^*$  при переходе через потенциальный барьер десорбции.

**Изотопный  $H_2$ - $D_2$ -обмен.** Одна из простейших реакция

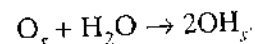


протекает на металлах даже при  $-180^\circ\text{C}$ . Механизм рекомбинации – диссоциативный – через промежуточное образование атомов H и D. Изучение реакции методом направленных молекулярных пучков  $D_2$  на платину с адсорбированными атомами H показало, что вероятность образования HD на грани Pt(111) равна 0.07, а на ступенчатой поверхности Pt в тех же условиях – 0.35. Изучение зависимости вероятности реакции от угла падения молекулярного пучка показало, что скорость выше, когда пучок сталкивается с внутренними ребрами ступенчатой поверхности, чем если эти ребра затенены для столкновения с молекулярным пучком. Это показывает, что наиболее активные центры разрыва связи H–H находятся на внутренних ребрах.

Изменение поступательной энергии пучка  $H_2$  или  $D_2$  позволило показать, что для диссоциативной адсорбции  $H_2$  и  $D_2$  на грани Pt(111) требуется энергия активации 4–12 кДж/моль, а на ступенчатой поверхности реакция протекает без энергии активации.

Главным результатом измерений угловой зависимости молекул  $H_2$ ,  $D_2$  и HD, десорбированных после изотопного обмена, является более или менее сильная направленность десорбированного потока по нормали к поверхности в соответствии с законом  $\cos^n\phi$ , где  $n$  может достигать до 9. Это указывает на значительный унос энергии с десорбированными молекулами. Причину уноса энергии чаще всего связывают с моделью подвижного прекурсора (см. разд. 4.4), из которого десорбция происходит через некоторое активированное состояние.

**Окисление водорода.** В работах Г. Эртля с помощью туннельной микроскопии удалось проследить стадии окисления  $H_2$  на Pt. Водород и кислород адсорбируются в виде атомов и образуют далее OH-группы. Последние образуются также при реакции

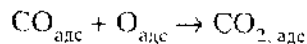


Малые островки OH-групп концентрируются с образованием кольца, которое расширяется при движении внутрь поверхности, покрытой кислоро-

дом. Продукт реакции ( $H_2O$ ) аккумулируется позади фронта реакции. Общая картина оказалась значительно более сложной, чем думали раньше.

**Окисление СО на переходных металлах.** Образование двумерных структур кислорода и СО при каталитическом окислении СО на грани Pd (111) было детально изучено методами ДМЭ, УФС и термодесорбции в работах Г. Эргля с сотрудниками. На рис. 9.26 приведены, по данным ДМЭ, схемы двумерных структурных превращений при адсорбции СО и  $O_2$  на грани Pd(111). Для того чтобы облегчить наблюдения, большинство их производили при температурах ниже комнатной.

При очень низких поверхностных концентрациях  $O_{адс}$  и  $CO_{адс}$  (заполнение  $\theta < 0.1$  монослоя) упорядоченные структуры не образуются (см. рис. 9.26,а). При нагревании происходит реакция второго порядка



с  $E = 105$  кДж/моль.

Если поверхность покрыта СО с  $\theta < 1.3$ , а затем насыщена кислородом, образуются двумерные островки  $CO_{адс}$  со структурой  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  ( $\theta_{CO}$  до  $1/3$ ) и островки  $O_{адс}$  со структурой  $(2 \times 2)$  ( $\theta_{O_2} = 0.25$ ). То же наблюдается, если сначала адсорбировать кислород ( $\theta_{O_2} = 0.25$ ); после пуска на эту

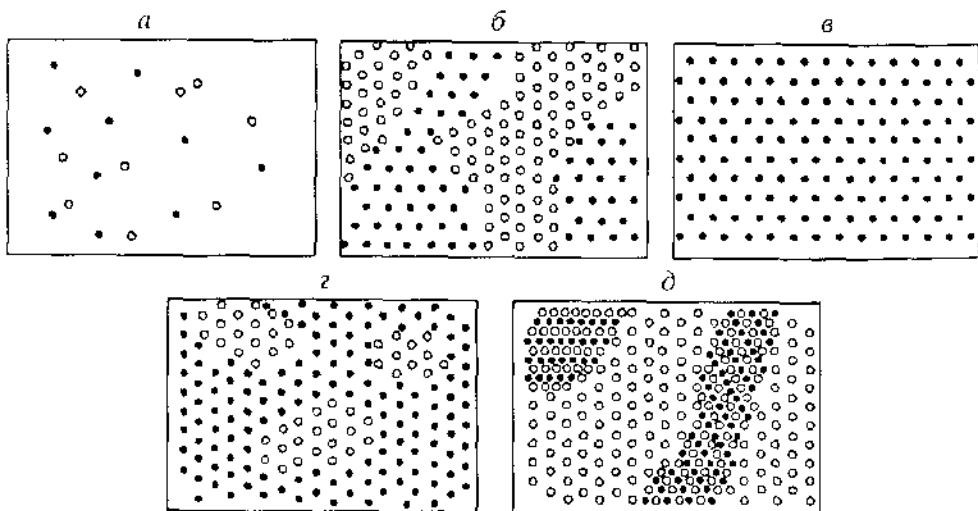


Рис. 9.26. Схема адсорбции СО и  $O_2$  грани Pd(111)

а — при очень низких концентрациях  $CO_{адс}$  и  $O_{адс}$ ; б — при концентрациях  $CO_{адс}$  до  $\theta_{CO} = 0.33$  и  $O_{адс}$  до  $\theta_{O_2} = 0.25$ ; в — адсорбция  $O_2$  при  $\theta_{O_2} = 0.25$ ; г — образование островков при  $\theta_{CO} \approx \theta_{CO} = 0.33$ ; д — образование смешанной структуры при  $\theta_{CO} = \theta_{CO} = 0.5$ . Черные кружки — атомы O, белые — молекулы CO

структуру СО образуются более четко сформированные участки  $O_{адс}$  со структурой  $(2 \times 2)$ , рис. 9.26.б. В этом случае реакция протекает на границе островков и не описывается кинетикой второго порядка.  $E = 105$  кДж/моль.

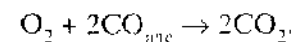
Если адсорбировать кислород до насыщения, образуется структура  $(2 \times 2)$  с  $\theta_{O_2} = 0.25$  (рис. 9.26.в). Но если после этого добавить небольшие количества  $H_2$  и СО, можно адсорбировать дополнительные количества  $O_2$  вплоть до  $\theta_{O_2} = 1/3$  с образованием сжатой структуры  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Последующая адсорбция СО вызывает появление такой же структуры СО (рис. 9.26.г). При образовании  $CO_2$  за счет взаимодействия  $CO_{адс}$  и  $O_{адс}$  часть центров на границе двумерных фаз освобождается, и сжатая структура релаксирует в первоначальную  $(2 \times 2)$ . Данные ДМЭ указывают на протекание реакций  $CO \rightarrow CO_{адс}$  и  $CO_{адс} + O_{адс} \rightarrow CO_2$ . При этом протекает реакция первого порядка с  $E = 75$  кДж/моль. В этом случае СО (или  $H_2$ ) перестраивает двумерную фазу адсорбированного кислорода таким образом, что она становится реакционноспособной для катализа.

При насыщении поверхности кислородом и последующей адсорбции СО до насыщения наблюдается кооперативная адсорбция с образованием смешанной структуры  $(2 \times 1)$ , см. рис. 9.26, д, и заполнением  $\theta_{CO} = \theta_{O_2} = 0.5$ . Реакция окисления СО в этой структуре протекает с  $E = 60$  кДж/моль. Фотоэлектронные спектры указывают на изменение электронной структуры  $O_{адс}$  и  $CO_{адс}$  при всех покрытиях. Образование  $CO_2$  внутри островков происходит со значительно меньшей энергией активации.

Механизм окисления СО на Pd и других платиновых металлах можно свести к трем реакциям:

- 1)  $CO \rightleftharpoons CO_{адс}$ ,
- 2)  $O_2 \rightarrow 2O_{адс}$ ,
- 3)  $O_{адс} + CO_{адс} \rightarrow CO_2$ ,

т.е. реакция протекает по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда. Реакция, обратная реакции 2, рекомбинационная десорбция  $O_2$ , имеет место лишь при высоких температурах. Не вносят существенного вклада в общий механизм и реакций типа реакции Или–Ридила



Если на поверхность Pd, покрытую кислородом, пустить СО, скорости образования  $CO_2$  вначале будет очень малой и лишь через несколько секунд станет заметной. В случае механизма Или–Ридила реакция сразу достигла бы стационарного режима. Очевидно, необходимо время для того,

чтобы молекулы CO вошли внутрь островков  $O_{адс}$ , образовали сжатые структуры (рис. 9.26,2); и после этого начинается реакция между  $O_{адс}$  и  $CO_{адс}$ .

При малых заполнениях скорость окисления CO описывается уравнением

$$r = k_3 \theta_O \theta_{CO} \quad (9.15)$$

где  $k_3$  – константа стадии 3 в приведенной выше схеме. При высоких давлениях в стационарном состоянии скорость реакции соответствует уравнению

$$r = k' p_{O_2} / p_{CO} \quad (9.16)$$

а энергия активации приблизительно равна теплоте адсорбции CO (равна энергии десорбции), т.е. десорбция CO лимитирует скорость адсорбции  $O_2$  и  $p_{CO}$  входит в знаменатель.

На рис. 9.27 показана зависимость стационарной скорости окисления CO от температуры на разных гранях Pd. Видно, что все точки в общем ложатся на одну кривую и структура грани не имеет большого влияния на каталитическую реакцию. В соответствии с уравнением (9.15) реакция не зависит от общего давления. Таким образом, проблема «pressure gap» – разрыва каталитических свойств при низком и высоком давлениях – в данном случае не играет большой роли.

Примерно такая же кинетика наблюдалась и при окислении CO на других платиновых металлах. На неплатиновых металлах механизм и кинети-

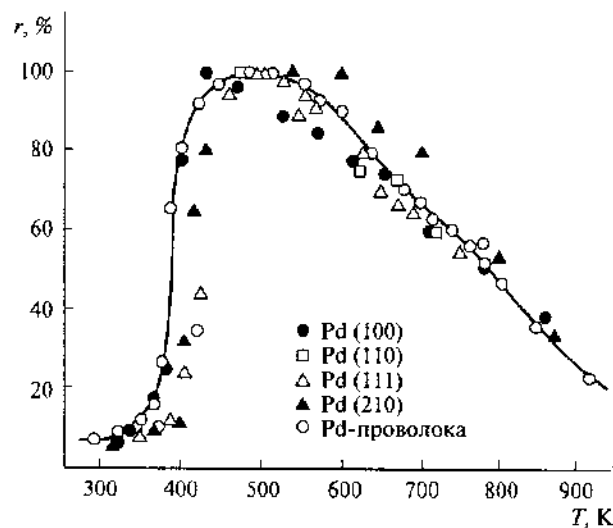
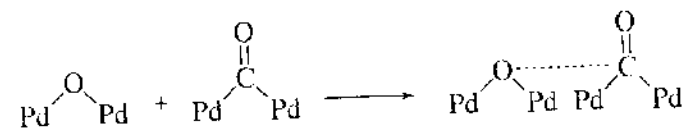


Рис. 9.27. Зависимость стационарной скорости образования  $CO_2$  при окислении CO от температуры на разных гранях Pd

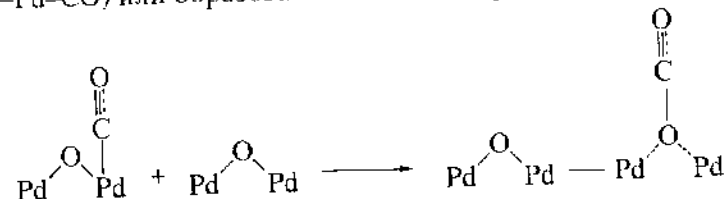
Максимальная скорость нормализована к одному и тому же значению для всех образцов

ка могут быть другими из-за возможности образования оксидных пленок. В этом случае возможен окислительно-восстановительный механизм Марса – Ван Кревелена (см. разд. 8.3).

Применение ИК-спектроскопии позволяет изучить структуру адсорбционных комплексов во время реакции. При низких давлениях, чтобы реакция  $CO_{адс}$  с  $O_{адс}$  осуществилась, молекула CO должна диффундировать к островку  $O_{адс}$ , преодолевая барьер за счет экзотермической реакции



При высоких давлениях и достаточно низких температурах в стационарном состоянии наблюдается сдвиг частот валентного колебания C—O, который объясняют совместной адсорбцией CO и O на одном атоме Pd (O—Pd—CO) или образованием слабоадсорбированного прекурсора:



Строение предсорбированного состояния может быть оценено по данным об угловом распределении десорбированных молекул (см. разд. 4.2). Подобные эксперименты для окисления CO на большом числе металлов провел Т. Мацусима. Для десорбированных молекул  $CO_2$  во всех случаях наблюдалось резко направленное распределение по закону  $\cos^n \varphi$ , где показатель  $n$  может достигать до 40. Расчет по уравнению Ван Виллигена (4.38) показал, что молекулы  $CO_2$  после десорбции несут избыточную поступательную энергию ~20 кДж/моль. На рис. 9.28 представлена модель активированного комплекса реакции  $CO + O_{адс}$  на Pd(111), объясняющая узкое распределение десорбированных молекул  $CO_2$ . Угловое распределение обусловлено особенностями отрыва молекулы  $CO_2$  от поверхности. В активированном комплексе частицы CO и O ближе к поверхности, чем адсорбированная молекула  $CO_2$ , но дальше, чем частицы CO и O, адсорбированные по отдельности. Активированный комплекс ограничен в движении, параллельном поверхности.

В движении, перпендикулярном поверхности, такого ограничения нет. С вершины потенциального барьера срывается как бы не до конца образовавшаяся «горячая» молекула  $CO_2$ , обладающая избыточной поступательной и, возможно, колебательной (есть и такие данные) энергией. Она не ус-

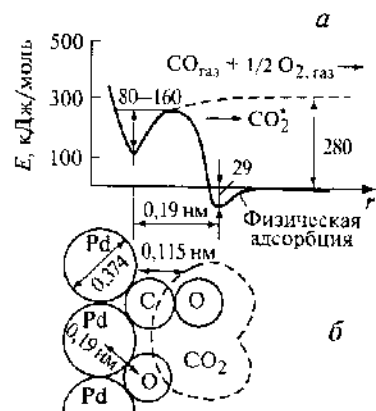


Рис. 9.28. Модель активированного комплекса реакции  $\text{CO} + \text{O}_{\text{адс}} \rightarrow \text{CO}_2_{\text{газ}}$  на Pd(111)

*a* – энергетический профиль, *b* – структура комплекса.

Штрихами показано положение физически адсорбированного  $\text{CO}_2$ .

певает после реакции  $\text{CO} + \text{O}$  опуститься в потенциальную яму, т.е. в состоянии равновесно адсорбированной  $\text{CO}_2$ . Ее окончательная термализация происходит при дальнейших столкновениях с молекулами в газовой фазе.

## 9.6. СПЛАВЫ

**Структура сплавов.** Сплавы обычно представляют собой поликристаллические тела, состоящие из большого числа мелких ( $10^{-1}$ – $10^{-5}$  см), различно ориентированных друг к другу кристаллитов (зерна). Фазы кристаллитов в сплавах – твердые растворы или химические соединения двух или более металлов. Получают сплавы смешением и расплавлением компонентов с последующим затвердеванием. Применяют также методы порошковой металлургии и механохимии.

Для объяснения свойств сплавов, содержащих переходные металлы, длительное время использовали представления о непрерывном изменении электронных и магнитных свойств при изменении состава. Для этой цели широко применяли представления Л. Полинга о *d*-характере металлической связи (см. разд. 9.4), определяемом по числу *d*-электронов, участвующих в этой связи. В настоящее время эта концепция имеет, в основном, исторический интерес.

Зонная теория строения переходных металлов (см. разд. 9.1) объясняет изменение магнитных свойств сплавов переходных металлов с непереходными. Наибольшее число исследований было выполнено со сплавами металлов VIII и Ib групп. Например, по магнитным данным, в *3d*-зоне Ni 9.4 состояния из 10 заняты электронами и остается 0.6 дырки в *3d*-зоне на один атом Ni. Сплавление Ni с медью – металлом с заполненной *d*-зоной – при составе ~53% Cu и 47% Ni должно привести к заполнению *d*-зоны *s*-электронами Cu. Если поверхностные свойства сплава коррелируют с объемными

ми, именно при таком составе должно наблюдаться резкое изменение свойств поверхности.

**Поверхность сплавов.** При сплавлении двух металлов А и В могут образоваться различные структуры: а) смешанный монофазный сплав – твердый раствор  $\text{A}_l\text{B}_m$ ; б) отдельно существующие микрокристаллы А и В; в) микрокристаллы В в виде пленки, обволакивающей фазу А; г) сплав  $\text{A}_n\text{B}_m$ , поверхностный слой которого обогащен компонентом А; д) двумерные поверхностные фазы, состав которых отличен от состава объема сплава; е) несколько фаз, в каждой из которых состав объема и поверхности одинаков.

Многочисленные дискуссии касались вопроса об относительном значении локальных и коллективных свойств в катализе на сплавах и в поверхностных свойствах сплавов: что важнее – наличие дырок в *d*-зоне сплава или наличие атомов переходных металлов с *d*-орбиталями определенной симметрии на поверхности. Исследования показали, что большое значение имеют структурные особенности сплавов. Фазовый состав сплава и его свойства зависят от метода получения. Даже измерения магнитных свойств сплава, которые являются почти чисто объемными, дают различные результаты в разных работах. В частности, в Cu–Ni-сплавах «заполнение *d*-зоны», по магнитным данным разных авторов, наблюдалось при разном содержании Cu в сплаве.

Для идеального твердого раствора  $\text{A} + \text{B}$  теплота смешения ( $\Delta H$ ) равна нулю, а энтропия смешения вычисляется из предположения о статистическом распределении атомов обоих компонентов. Состав поверхности в этом случае, по Г. Соморджаю, может быть вычислен по уравнению

$$\frac{x_s^A}{x_s^B} = \frac{x_v^A}{x_v^B} \exp \left[ \frac{(\sigma_B - \sigma_A)a}{RT} \right], \quad (9.17)$$

где  $x_s^A$  и  $x_s^B$  – атомные доли компонентов А и В на поверхности,  $x_v^A$  и  $x_v^B$  – атомные доли обоих компонентов в объеме (ниже верхнего слоя),  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  – поверхностная свободная энергия (поверхностное натяжение) компонентов А и В,  $a$  – средняя площадь, приходящаяся на один атом на поверхности. Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) может быть вычислено из различных корреляций. Для металлов хорошим приближением является  $\sigma \approx 0.16Q_{\text{субл}}$ , где  $Q_{\text{субл}}$  – теплота сублимации металла.

Из формулы (9.17) следует, что поверхность сплава должна обогащаться металлом с более низким поверхностным натяжением. Состав поверхности экспоненциально зависит от температуры и при высоких температурах приближается к составу объема.

Реальные сплавы не являются идеальными твердыми растворами. При наличии взаимодействия между компонентами А и В теплота смешения  $\Delta H$

зависит от величин  $E_{AA}$  и  $E_{BB}$  – энергий взаимодействия между атомами А и А, В и В соответственно, определяемых из теплот сублимации металлов А или В, и от величины  $E_{AB}$  – энергии взаимодействия между ближайшими атомами А и В, определяемой из теплоты образования соединения АВ. Величину  $\Delta H$  можно определить приближенно по формуле

$$\Delta H = N_0 Z [E_{AB} - 1/2(E_{AA} + E_{BB})] x_v^A (1 - x_v^A), \quad (9.18)$$

где  $N_0$  – число Авогадро,  $Z$  – координационное число в объеме. Из формул (9.17) и (9.18) можно получить выражение для состава монослоя

$$\frac{x_s^A}{x_s^B} = \frac{x_v^A}{x_v^B} \exp\left[\frac{(\sigma_A - \sigma_B)a}{RT}\right] \exp\left[\frac{\Omega(l+m)}{RT} \left[(x_v^B)^2 - (x_v^A)^2\right] + \frac{\Omega l}{RT} \left[(x_s^B)^2 - (x_s^A)^2\right]\right], \quad (9.19)$$

где  $l$  – доля ближайших соседей (в той же плоскости в верхнем слое),  $m$  – доля ближайших соседей в соседней плоскости,  $\Omega = N_0 Z [E_{AB} - 1/2(E_{AA} + E_{BB})]$ . Для грани (111) атом имеет шесть ближайших соседей,  $l = 6/12$  и  $m = 3/12$ .

Изучение структуры Au–Ag-сплавов, образующих твердые растворы во всем интервале концентраций, показало обогащение поверхности серебром, металлом с меньшей теплотой сублимации, в соответствии с формулой (9.19). Грань (100) больше обогащена Ag, чем грань (111), потому что число связей, которые необходимо разорвать в металле для образования грани (100), больше, чем в случае грани (111). Обогащение поверхности серебром уменьшалось с ростом температуры. Необходимо отметить, что обогащение поверхности серебром наблюдалось в верхнем поверхностном монослое. Второй же поверхностный слой был, наоборот, обогащен золотом. Теория (9.19) учитывает только перераспределение между объемом и поверхностным монослоем.

Детальные исследования В. Захтлера структуры Cu–Ni-сплавов показали более сложную картину. В общем, поверхность обогащена медью. При высокой температуре сплавления (322 °С) образуется твердый раствор при всех составах. Однако в большинстве случаев для Cu–Ni-образцов, полученных как сплавлением, так и напылением металлических пленок, образуются две метастабильные фазы из сплава I (80% Cu и 20% Ni) и сплава II (2% Cu и 98% Ni), причем распределение Cu и Ni между этими фазами сильно зависит от метода приготовления.

Сплавы Au–Pt похожи по свойствам на Cu–Ni. В этом случае при низких температурах также образуются две фазы с последующим расслоением и обогащением поверхности сплавом, в котором преобладает металл с большей подвижностью атомов и меньшим поверхностным натяжением, в дан-

ном случае Au. Большое влияние на состав поверхности имеет и межгранулярная диффузия металла.

Применяя метод ДМЭ к изучению поверхности сплавов, нашли, что в ряде случаев образуются сверхструктуры с периодом, значительно превосходящим период кристаллической решетки в объеме.

В присутствии примесей состав поверхности сплавов может сильно отличаться от состава поверхности чистых образцов. В наиболее детально исследованных сплавах металлов VIII группы (Ni, Pd, Pt) с металлами группы Ib (Cu, Ag, Au) примеси S, O, C увеличивают концентрацию металла VIII группы на поверхности.

**Адсорбция и катализ на сплавах.** На рис. 9.29 приведены данные различных авторов по зависимости адсорбционной и каталитической активности Cu–Ni-сплава в адсорбции  $H_2$  и в разных реакциях. Сплавы получали в большинстве случаев в виде Cu–Ni-пленок, которые затем подвергали обработке в разных условиях (водород, вакуум) и при разных температурах. В общем, активность уменьшается при переходе от Ni к Cu и поэтому ее связывают с наличием никеля, но вид этих зависимостей различен. Например, для гидрирования этилена были получены кривые 5 и 5'. Первая из них – линейная зависимость – соответствует раздельно существующим микрокристаллам, вторая – образованию промежуточных фаз. Резкий рост активности при малом содержании Ni (кривые 1–4) объясняют тем, что даже при большем содержании Cu поверхность обогащена никелем. Наличие плато (кривые 4 и 6) объясняют существованием на поверхности фаз постоянного состава в широком интервале концентраций. Предсказанное выше резкое изменение каталитических свойств при заполнении  $d$ -зоны Ni по достижении 53% Cu в сплаве не наблюдается. Обычно этот факт

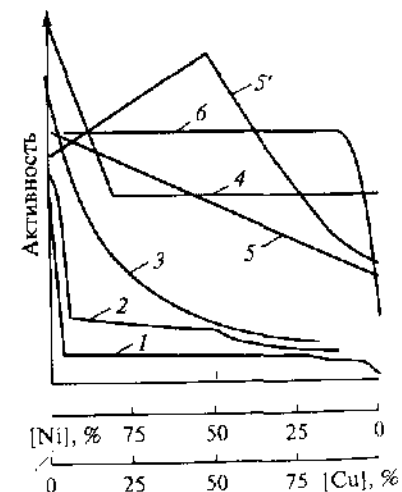


Рис. 9.29. Зависимость адсорбционной и каталитической активности Cu–Ni-сплавов от состава

1 – для адсорбции  $H_2$ , 2 – для гидрирования бензола, 3 – для гидрогенолиза этана, 4 – для  $H_2$ - $D_2$ -обмена, 5 и 5' – для гидрирования этилена, 6 – для гидрирования бутена-1

объясняют несоответствием поверхностных и объемных свойств сплава.

Согласно В. Захтлеру, при объяснении поверхностных свойств сплавов следует различать эффект ансамбля и эффект лигандов. В первом случае активность сплава определяется только расположением атома Ni, а Cu выполняет роль инертного разбавителя. В эффекте лигандов второй металл, в данном случае Cu, изменяет электронные свойства Ni, а следовательно, его адсорбционную и каталитическую активность. По-видимому, следует учитывать и тот, и другой факторы, но локальные эффекты важнее коллективных.

Большое число исследований зависимости адсорбционных и каталитических свойств сплавов металлов VIII группы с металлами группы Ib от состава показало, что активность связана, скорее, с локальными свойствами. Поэтому резких изменений при заполнении *d*-зоны металла VIII группы не наблюдается.

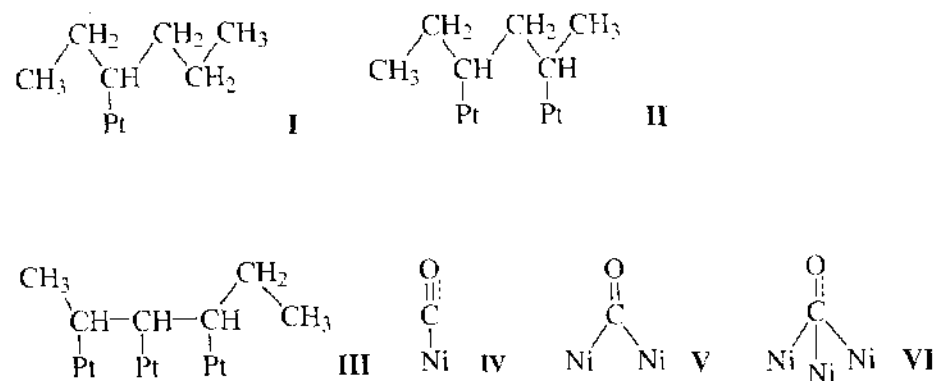
#### Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции.

М. Будар предложил называть *облегченными*, или *структурно-нечувствительными*, реакции, в которых активность катализатора в расчете на один активный центр или число оборотов (turnover number) практически не зависит от способа его приготовления. В отличие от них *затрудненные*, или *структурно-чувствительные*, реакции зависят от разных факторов приготовления.

Согласно Дж. Бонду, к структурно-чувствительным относятся три большие группы реакций: 1) реакции окисления, где скорости обычно уменьшаются при уменьшении размера частиц; 2) превращения алканов (гидрогенолиз, скелетная изомеризация); 3) изотопный обмен. Реакции гидрирования и дегидрирования принадлежат к структурно-нечувствительным реакциям.

Разбавление активного металла (металл VIII группы) неактивным (металл группы Ib) действует по-разному на структурно-нечувствительные и структурно-чувствительные реакции. В первых из них удельная активность в расчете на один атом активного металла не изменяется при разбавлении. К этим реакциям относят гидрирование, изомеризацию и диспропорционирование олефинов, протекающие на одном активном центре. Как показано в разд. 9.5, такой реакцией является и окисление CO на переходных металлах. В отличие от них затрудненные реакции протекают на многоточечном центре и каталитическая активность резко падает с разбавлением активного компонента неактивным. Такой реакцией является, например, гидрогенолиз C–C-связи углеводородов.

На примере структур I–VI показана одноточечная (I, IV), двухточечная (II, V) и трехточечная (III, VI) адсорбция углеводорода и CO на Pt и Ni.



В случае одноточечной адсорбции в реакции с участием структур I и IV будет наблюдаться линейное уменьшение активности с разбавлением неактивным компонентом – структурно-нечувствительная реакция. В случае двухточечной адсорбции будут происходить более сильное падение активности с разбавлением (структуры II и V) и еще более резкое падение в случае трехточечной адсорбции (структуры III и VI) – структурно-чувствительные реакции. На опыте наблюдались зависимости всех трех типов.

На Ni и на сплавах Cu–Ni скорость адсорбции  $\text{H}_2$  была пропорциональна четвертой степени концентрации Ni. Это можно объяснить необходимостью образования на поверхности ансамбля из четырех атомов Ni для взаимодействия с молекулой  $\text{H}_2$ . Кривая  $\beta$  на рис. 9.29 для гидрогенолиза этана на Cu–Ni-сплавах была объяснена тем, что этан хемосорбируется на двух соседних атомах Ni.

При адсорбции CO на Pd–Ag- и Cu–Ni-сплавах в ИК-спектрах наблюдались две группы полос: с частотой выше  $2000\text{ см}^{-1}$  (линейные комплексы) и с частотой ниже  $2000\text{ см}^{-1}$  (мостиковые комплексы). С разбавлением Pd серебром или Ni медью интенсивность высокочастотных полос возрастает, а низкочастотных полос уменьшается. Это показывает, что с разбавлением растет доля изолированных атомов Pd или Ni, на которых возможна одноточечная адсорбция CO и невозможна двухточечная.

Скорость гидрогенолиза алканов очень резко падает уже при добавлении очень малых количеств Cu к Ni. Следовательно, для гидрогенолиза необходимо наличие нескольких рядом расположенных атомов Ni. В то же время дегидрирование циклогексана протекает на одном атоме Ni, и активность линейно уменьшается с ростом концентрации меди.



## 9.7. НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ

Нанесение металлов на носители:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , активированный уголь, алюмосиликаты, в том числе цеолиты, позволяет получить металл в высокодисперсном состоянии и тем самым повысить активность и стабильность металлических катализаторов. При этом изменяются свойства металла: размер частиц, их структура, заряд, химическая связь с носителем, их распределение на носителе. Большие успехи в изучении свойств малых металлических частиц были достигнуты благодаря таким методам, как ИК-спектроскопия, РФЭС, оже-спектроскопия, УФЭС, EXAFS, особенно электронная микроскопия высокого разрешения и СТМ. Методы приготовления нанесенных металлических катализаторов рассматривались нами в разд. 5.3.

**Размеры и форма малых металлических частиц.** Если отвлечься от взаимодействия с носителем, равновесной формой малой частицы с минимальным числом свободных валентностей является сфера. Для частиц металлов с ГЦК-решеткой размерами 2–2.5 нм устойчивой формой ограничения является октаэдр, а для частиц размерами более 3 нм – кубооктаэдр. В кристалликах большего размера формируется структура объемного металла, не зависящая от дисперсности.

Число атомов с низким координационным числом (к.ч. – число ближайших соседей) растет по мере уменьшения размера частицы, т.е. по мере уменьшения числа атомов в частице. На рис. 9.30 представлена модель октаэдрической малой частицы металла типа Ni или Pt с ГЦК-решеткой с числом атомов на ребре 9 и общим числом атомов в частице, равным 489. На рисунке видны поверхностные атомы трех типов с разными к.ч.: центры  $C_9$  на плоскости (111) октаэдра, центры  $C_7$  на ребрах и центры  $C_4$  в вершинах октаэдра. Индексы при C означают к.ч.

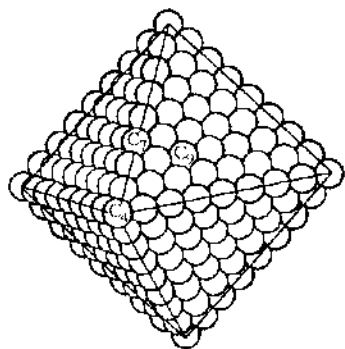


Рис. 9.30. Модель октаэдрической частицы, содержащей 489 атомов

На рис. 9.31 приведена зависимость доли поверхностных атомов с разными к.ч. –  $C_9$ ,  $C_7$  и  $C_4$ , по Ф. Ван Хардевелду и Р. Хартогу, от приведенного размера октаэдрической частицы  $d_{пр} = 0.1105\sqrt{N}$ , где  $N$  – число атомов в частице. Суммарное число атомов  $C_4$  в октаэдре всегда равно 6, и доля их быстро падает с ростом размера частицы. Число атомов  $C_7$  линейно зависит от размера, а число атомов  $C_9$  – от квадрата размера. В кристаллах размером более 2.0 нм на поверхности преобладают атомы  $C_9$ , между 0.8 и 1.5 нм – атомы  $C_7$ , ниже 0.5 нм – атомы  $C_4$ . Изучение электрических и магнитных свойств нанесенных металлов показывает, что наибольшие изменения наблюдаются в довольно узком интервале размеров – от 1 до 4 нм. Именно частицы такого размера теперь называют наночастицами. Для кристаллов размерами более 10–20 нм доля атомов на ребрах и гранях кристаллов становится настолько малой, что эффекты, связанные с влиянием к.ч. атомов на поверхности кристалла, становятся почти ненаблюдаемыми, так как для этого необходимо, чтобы удельные свойства поверхностных атомов на ребрах и гранях отличались более чем на 3 порядка.

При промежуточном числе частиц образуются незавершенные структуры октаэдра, кубооктаэдра и др. Рост правильного кубооктаэдра происходит путем образования зародышей на гранях (100) и (111) с последующим ростом у особых центров, названных центрами  $V_5$  (рис. 9.32). Рост новой грани начинается с центров  $V_5$  и происходит до тех пор, пока плоскости (100) или (111) не окажутся максимально покрытыми. При этом по заполнении вершин и ребер образуется новый кубооктаэдр и новый центр  $V_5$  начинает образование новой плоскости.

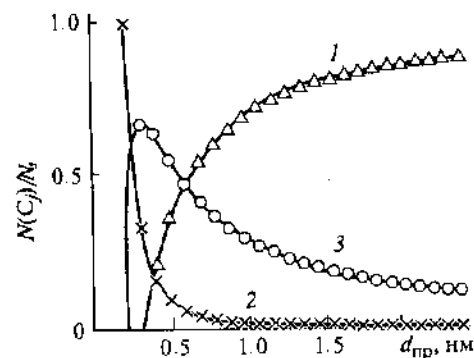


Рис. 9.31. Зависимость доли поверхностных атомов, находящихся на вершинах ( $C_4$ ), на ребрах ( $C_7$ ) и на поверхности ( $C_9$ ) октаэдрической частицы Pt, от приведенного размера частицы

1 –  $C_9$ , 2 –  $C_7$ , 3 –  $C_4$

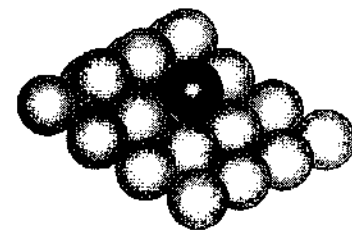
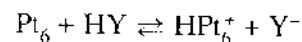


Рис. 9.32. Модель атома, занимающего центр  $V_5$  (113) на плоскости (100)

заряженным центром, например с кислотным центром Брэнстеда.



Протон удерживает такой кластер на поверхности. Центр типа центра Льюиса также может удерживать электронодефицитный кластер. Таким образом, кислотные свойства поверхности важны для стабилизации металлических частиц.

Наиболее распространенный метод определения заряда на атомах поверхности – высокочастотный сдвиг полосы колебаний адсорбированного CO. Наибольший сдвиг (до  $2123 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдался на Pd–H-мордените, обладающем высокой кислотностью. По данным EXAFS, кластеры в таком мордените содержат всего три атома Pd, связанные двумя Pd—O-связями с цеолитной решеткой. При нанесении карбонильных комплексов Pd возникают кластеры со средним числом атомов Pd, равным шести.

На цеолитах HY с нанесенным Rh или Ru при восстановлении образуются алдукты металла с протонами, стабилизированные в больших полостях. Рутениевые кластеры были особенно маленькими: координационное число атомов Ru в них, по данным EXAFS, было 0.6 для Ru/HY и 0.8 для Ru/NaY. Электронодефицитные малые кластеры Pt и Ir были найдены в цеолитах ZSM-5.

Из нецеолитных систем было систематически изучено образование электронодефицитных кластеров Pd и Pt на сверхкислотах  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ . Степень электронодефицитности уменьшается параллельно кислотности сульфатизированных катализаторов.

Наблюдалось и образование отрицательно заряженных малых кластеров металлов, например на цеолитах типа L. Уникальные свойства этого цеолита обусловлены наличием каналов диаметром 0.7 нм, способных удерживать только один атом металла. Методом EXAFS были обнаружены отрицательно заряженные кластеры Pt или Pd, содержащие от 1 до 13 атомов, локализованные как внутри пор, так и на внешней поверхности цеолита.

Изучение электронной структуры нанесенных металлов методом УФС показало, что частички диаметром больше 2 нм имеют электронные свойства, аналогичные свойствам объема. Спектр более мелких частиц в Pt/SiO<sub>2</sub> в валентной области существенно отличался от спектра массивной Pt. В области 6–9 эВ ниже уровня Ферми наблюдали узкие полосы, отсутствующие в спектре массивной платины. Расчеты показали, что в малых кластерах *d*-зона полностью перекрывается с *sp*-зоной, но эта *d*-зона более узкая, чем в объеме.

Нанесенный металл может химически взаимодействовать с носителем, что приводит к частичному окислению металла и восстановлению носителя. В особенности это относится к неплатиновым металлам. Для моделирования катализаторов синтеза метанола (см. разд. 11.3) медные пленки

наносили на ZnO(0001). Оказалось, что при малых покрытиях медь существует в катионной форме. По достижении нескольких процентов покрытия образуется CuO. В Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при взаимодействии малых кластеров Ni с носителем может получиться NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. На такой процесс влияет гидроксильный покров носителя. В случае Rh-кластеров, нанесенных на гидроксильрованный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, первоначальный зародыш родиевого кластера возникает за счет окисления атомов Rh гидроксильными группами.

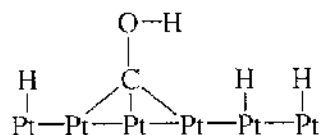
В образовании начальных зародышей участвуют также поверхностные дефекты: F<sub>2</sub><sup>-</sup>, V<sub>c</sub><sup>-</sup> и другие центры. Связь атома металла с регулярным поверхностным центром очень слабая, но может быть более прочной при адсорбции атома на заряженных вакансиях. Парамагнитные центры F<sub>2</sub><sup>+</sup> имеют низкое сродство к электрону и могут ионизировать атомы металла с низким потенциалом ионизации.

**Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции на нанесенных металлах.** Различие между структурно-чувствительными и структурно-нечувствительными реакциями удобнее всего проверить путем изучения зависимости каталитической и адсорбционной активности от дисперсности металла, нанесенного на носитель. Наиболее удивительным результатом является отсутствие большого изменения активности в расчете на один активный центр в очень большом числе реакций. Так, при изменении размера частиц Pt на носителе от 20 до 1 нм каталитическая активность, отнесенная к 1 м<sup>2</sup> поверхности, была примерно постоянной в реакциях дегидрирования циклогексана и изопропилового спирта, гидрирования бензола, циклогексена, циклопропана и этилового спирта, H<sub>2</sub>-D-обмена в пентане, изомеризации *n*-гексана и метилциклопропана. Таким образом, большинство реакций гидрирования и дегидрирования – структурно-нечувствительны.

Это правило, по-видимому, не распространяется на очень малые кластеры и атомы. Кластеры Ir<sub>4</sub> и Ir<sub>6</sub> в реакциях гидрирования и дегидрирования были на 2 порядка менее активны, чем малые частицы. Точно так же специально приготовленные изолированные атомы Ni на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были очень малоактивны и являлись лишь ядрами для роста более крупных частиц металла.

Пример структурно-чувствительной реакции – изомеризация неопентана в изопентан. При уменьшении размера частиц Pt в нанесенных катализаторах ее удельная каталитическая активность уменьшалась на 2–3 порядка. Для этой реакции наблюдали также большие различия в активности платиновых катализаторов одного и того же происхождения и с одинаковой дисперсностью, но прогретых при разных температурах. Эти результаты интерпретируют как доказательство многоцентровой адсорбции. Предполагают, например, что неопентан адсорбируется на центре из трех атомов Pt на грани (111).

К структурно-чувствительным реакциям относят также многие реакции окисления. При уменьшении размеров кристалликов Pt, нанесенной на  $\text{SiO}_2$ , каталитическая активность в окислении спиртов уменьшалась на 2 порядка. То же наблюдалось для разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  на платине. При изучении В.С. Багоцким окисления метанола на Pt в растворе электрохимическим методом было найдено, что реагирующие частицы в промежуточном состоянии связаны с шестью атомами платины.



При переходе от массивной к платинированной платине скорость реакции уменьшается. По-видимому, в дисперсной Pt меньше вероятность найти плоский участок поверхности, содержащий активный центр из нескольких атомов платины.

Как мы уже упоминали в разд. 9.5 и 9.6, окисление CO является исключением из этой закономерности. Скорость окисления CO на гранях (100), (111) и (110) палладия оказалась одинаковой, что позволяет отнести ее к структурно-нечувствительным.

Данные по изменению скоростей различных каталитических реакций хорошо коррелируют с результатами исследования реакции на ступенчатых гранях монокристаллов. В работах Г. Соморджая было показано, что скорость структурно-нечувствительной реакции дегидрирования циклогексана в бензол не зависит от плотности ступенек на грани Pt(111). Структурно-чувствительная реакция гидрогенолиза C—C-связи протекает на реберных атомах ступенек и, по-видимому, даже на атомах кинков (см. рис. 9.19).

Многоцентровая адсорбция — одна из возможных причин затрудненности каталитических реакций. Другой причиной может быть ослабление «коллективных свойств» металла в очень дисперсных частичках, что важно в реакциях окисления, протекающих с переносом электрона через решетку катализатора. Частички размерами 1.0–1.5 нм после адсорбции уже теряют свойства обычного металла. Отметим также, что реакции окисления сильноэкзотермические. На малых частицах затруднения с отводом тепла приводят к перестройке структуры всей частицы, что может вызвать потерю ее каталитической активности. На массивном металле этот эффект менее существен.

**Электронные эффекты при катализе на малых частицах.** Мы рассмотрели уменьшение активности при уменьшении размера частиц для структурно-чувствительных реакций. Однако при катализе на нанесенных металлах наблюдался и обратный эффект: рост каталитической активности

при уменьшении размера частиц. Этот эффект особенно сильно проявляется на малых кластерах, что, возможно, связано с их зарядом.

В. Захтлер показал, что скорость гидрогенолиза неопентана на Pd/HY в расчете на один активный центр (число оборотов) была на 2 порядка выше, чем на Pd/SiO<sub>2</sub>, и много выше, чем на неокислотном Pd/NaY. Этот эффект был объяснен образованием аддуктов PdH<sup>+</sup>. На цеолитах с особыми свойствами, например на Pd/KL, активность по сравнению с Pd/SiO<sub>2</sub> уменьшается, причем влияние на активность растет с ростом содержания калия. Общий диапазон изменения активности при изменении заряда поверхностных кластеров был необычайно велик: ~5 порядков.

Те же закономерности были получены при изучении гидрогенолиза этана, пропана, циклопропана, бутана и изобутана. Скорость реакции определялась не столько размерами частиц металла, сколько их зарядом при взаимодействии с кислотными и основными центрами. При изучении превращений метилциклопентана на электронодефицитных частицах Pd неожиданно было найдено влияние на селективность: Pd/NaY показал 100%-ю селективность в раскрытии цикла без образования кокса, а на Pd/HY наблюдалось увеличение цикла и коксообразование. То же нашли и на Rh/NaY и Rh/HY. Разные стадии этой реакции, по-видимому, ускоряются разными активными центрами: прогонами и кластерами электронодефицитного металла. Подтверждается рассмотренный нами в разд. 8.7 принцип необходимости распределения разных стадий сложной каталитической реакции по разным фазам или разным активным центрам для достижения высокой селективности.

Положительная роль электронодефицитности была показана в гидрировании ароматических соединений на нанесенных Pt и Rh. И здесь активность Pt или Rh в цеолитах была выше при включении их частичек в цеолиты по сравнению, например, с Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Электронодефицитность малых кластеров препятствует образованию связи Pt—S, что очень важно при получении устойчивых к сере катализаторов.

Представляет интерес то, что в гидрировании олефинов и ацетиленовых углеводородов электронодефицитные кластеры металлов были, наоборот, менее активны. В ароматизации *n*-гептана и *n*-гексана на малых частицах наблюдались понижение активности, но значительный рост селективности Ni-частиц, нанесенных на SiO<sub>2</sub>, и каталитической активности в гидрогенолизе этана.

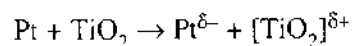
**Влияние взаимодействия металла с носителем.** В отличие от хорошо документированных электронных эффектов данные о роли взаимодействия металла с носителем на активность нанесенных металлов довольно скудны. Лучше всего исследовано влияние носителя на формы кристаллизации малых частиц, особенно по данным электронной микроскопии высокого разрешения.

Была показана корреляция морфологии Ni-частиц, нанесенных на  $\text{SiO}_2$ , и каталитической активности в гидрогенолизе этана. Активность возрастала с ростом относительного вклада граней (100) и (111) никеля. На очень маленьких частицах Ni (меньше 1 нм) наблюдалось резкое уменьшение активности.

Никель, нанесенный на углеродные волокна, образовывал тонкие гексагональные пластинки. Такая конфигурация оказалась благоприятной для изомеризации бутена-1 в *цис*- и *транс*-бутены-2 и в селективном гидрировании бутадиена в бутен-1. Это было объяснено необходимостью стабилизации определенных граней Ni в условиях реакции.

В 1978 г. С. Таустер предложил термин SMSI (strong metal-support interaction – сильное взаимодействие металл–носитель) для описания явления уменьшения способности частиц металла, нанесенных на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и некоторые другие оксиды, хемосорбировать такие газы, как  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , после восстановления при температуре  $\sim 500^\circ\text{C}$ . При этом изменялись и каталитические свойства. Например, было обнаружено возрастание каталитической активности в гидрировании  $\text{C}=\text{O}$ -связи, в гидрировании  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Введение нового термина вызвало очень большое число работ по выяснению природы самого явления. В течение длительного времени эффект SMSI объясняли электронными эффектами. Считали, например, что перенос заряда от  $\text{TiO}_2$  к Pt или к Pd



приближает Pt по свойствам к золоту, которое не адсорбирует  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Однако такая гипотеза не объясняет, почему эффект SMSI не наблюдался на Rh, который по свойствам похож на Pd – электронный аналог платины. Однако нанесенный палладий хорошо адсорбирует и  $\text{H}_2$ , и  $\text{CO}$ . Измерения РФЭС- и УФС показали противоречивые результаты. В одних экспериментах наблюдали перенос заряда от металла к носителю, в других – в обратном направлении, в третьих [Pt на окисленной грани  $\text{Ti}(0001)$ ] вообще не наблюдали заряжения.

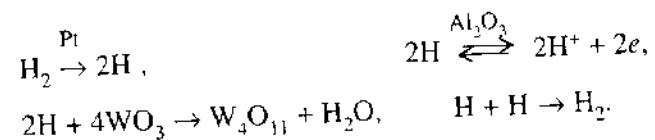
В настоящее время природу эффекта SMSI можно считать выясненной. Применение методов EXAFS и электронной микроскопии высокого разрешения показало, что при SMSI частично восстановленный оксид носителя (например,  $\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) обволакивает поверхность металла, распространяется по ней и закрывает таким образом часть активных центров. Этот процесс восстановления катализируется металлом. Поэтому термин «SMSI» оказался неправильным. «Усиления» взаимодействия металл–носитель здесь нет.

Увеличение каталитической активности в системах Pt/ $\text{WO}_3$ , Pt/ $\text{TiO}_2$ , Ru/ $\text{ZrO}_2$  и подобных им объясняют протеканием реакции на границе металл–носитель, причем промежуточные вещества участвуют во взаимодействии как с металлом, так и с носителем. Например, принимают, что при гидрировании  $\text{C}=\text{O}$ -связи в карбонильных соединениях молекула ориентируется углеродным концом к металлу и кислородным концом к кислотно-му центру Льюиса на оксиде. Скорость реакции в этом случае пропорциональна длине границы металл–оксид и максимальная скорость достигается при заполнении металлом поверхности оксида половиной монослоя.

Таким образом, в общем виде влияние носителя на металл складывается из нескольких факторов: 1) заряжения частиц металла; 2) влияния на морфологию нанесенных частиц; 3) образования новых активных центров на границе металл–носитель.

**Спилловер водорода.** Явление «спилловер» (от англ. «spill over» – перетекать) широко распространено в катализе нанесенными металлами и смешанными оксидами. Оно заключается в транспорте активных частиц, сорбированных или образовавшихся на одной фазе, на другую фазу, которая в данных условиях не сорбирует или не образует активных частиц. Термин «спилловер» был введен М. Бударом.

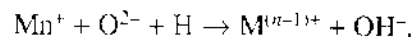
Наблюдая спилловер активных частиц N, O, CO, NCO, по большей части работ по спилловеру посвящена межфазной диффузии водорода. В одной из первых работ был изучен спилловер водорода между фазами Pt и  $\text{WO}_3$ . Известно, что  $\text{WO}_3$  восстанавливается водородом при температурах выше  $200^\circ\text{C}$  с образованием оксида синего цвета  $\text{W}_4\text{O}_{11}$ . Если чистый  $\text{H}_2$  пропустить над механической смесью 0.5% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ , то изменение цвета происходит уже при комнатной температуре. На механической смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$  такого эффекта не наблюдается. Это объясняется тем, что водород диссоциирует на Pt и мигрирует через  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{WO}_3$  в виде атомов H или ионов  $\text{H}^+$ .



Наиболее распространенный метод обнаружения спилловера – хемосорбция водорода. Как указано в разд. 2.5, на большинстве металлов  $N_{\text{H}}/N_{\text{M}} = 1$ , где  $N_{\text{H}}$  – число адсорбированных атомов водорода,  $N_{\text{M}}$  – число атомов металла на поверхности. При уменьшении размера частицы металла это соотношение в большинстве случаев становится меньше единицы. Отклонения в большую сторону могут быть вызваны: 1) растворением водорода в объеме металла, 2) изменением кристаллической структуры малых частиц, 3) наличием в малых частицах относительно большого числа низкоко-

ордирированных атомов, 4) изменением степени окисления металла, 5) явлением спилловера. Значения  $N_{Pt}/N_{Ni} = 5-10$  на катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 75 на катализаторе Pt/C объяснены именно спилловером водорода.

Спилловер водорода можно также обнаружить по восстановлению таких оксидов, как WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O, в смеси с нанесенным или с ненанесенным металлом



В результате спилловера температура восстановления оксида может снизиться на 200–400 °С. Металлы (Pt, Pd, Ni и т.д.) служат, таким образом, катализаторами восстановления оксидов. Один из продуктов восстановления оксидов водородом – вода. По разным данным, она может ускорять или замедлять спилловер.

Одним из наиболее распространенных методов обнаружения спилловера водорода является изотопный обмен D<sub>2</sub> с OH-группами носителя. На Pt/SiO<sub>2</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смеси с носителем наблюдалось значительное ускорение изотопного обмена по сравнению с Pt на носителе. Проводили также опыты, в которых платину помещали в центр спрессованной таблетки SiO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и измеряли ИК-спектры OH- и OD-групп на них в зависимости от расстояния от Pt. Отсюда можно получить скорость диффузии атомов H (скорость распространения спилловера). Оказалось, что водород может диффундировать на расстояния до 0.1 см от Pt.

Инициаторами спилловера являются металлы и оксиды, активирующие водород. Присутствие в катализаторе даже очень малых (до 10<sup>-4</sup>%) количеств металла (Ni, Pt, Pd, W) на SiO<sub>2</sub> может вызвать заметное поглощение H<sub>2</sub>. В таких системах количество поглощенного H<sub>2</sub> на 2–3 порядка может превосходить число атомов металла. Активность нанесенных металлов в обмене D<sub>2</sub> с OH-группами изменяется в ряду: Pt > Pd > Ni, что соответствует большей прочности связи Ni–H по сравнению со связями Pt–H и Pd–H. Акцепторами спилловера водорода могут быть не только ионы O<sup>2-</sup> носителя, но и дефекты структуры носителя, адсорбированные молекулы ненасыщенных соединений и др.

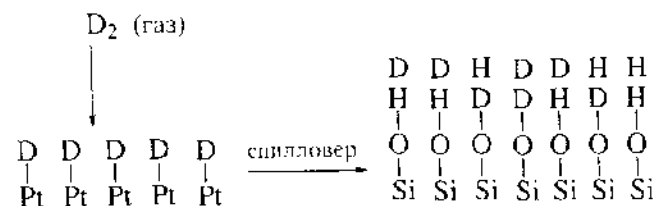
Спилловер водорода влияет на каталитические свойства нанесенных металлов, в частности может обеспечивать разделение стадий сложного процесса между фазами. В реакциях гидрирования металл может активировать и адсорбировать водород, а носитель – адсорбировать ненасыщенное соединение: реакция может протекать на носителе за счет спилловера водорода.

Например, было найдено, что удельная скорость гидрирования бензола в расчете на единицу массы металла возрастает в 3 раза, если катализатор Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разбавить чистым Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Диффузия водорода здесь осуществлялась на расстояние 0.5 мм. Увеличение скорости гидрирования этилена на

катализаторе Pt/SiO<sub>2</sub>, разбавленном SiO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, также объясняется спилловером водорода. При разбавлении катализатора Pd/C чистым углеродом до соотношения 1:50 активность в гидрировании бензола сначала возрастала, а затем оставалась постоянной. Подходящей «фазой» для осуществления спилловера могут быть также органические отложения (кокс) на поверхности металла. Методом ДМЭ было показано, что гидрирование C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на монокристаллах Pt и Rh происходит поверх этилидинового слоя, который остается упорядоченным в условиях реакции и участвует в спилловере.

При изучении механизма спилловера возник вопрос о возможном межфазном переносе атомов водорода не по поверхности, а через газовую фазу. Для проверки этого предположения провели эксперименты с послойным разделением доноров и акцепторов водорода. Например, проводили гидрирование СО в двухслойном реакторе, в первом слое которого находился катализатор Pt/цеолит X в потоке H<sub>2</sub>, а во втором слое – цеолит Ni/X. В потоке СО + H<sub>2</sub> реакция протекала на цеолите со значительно большей скоростью, чем в отсутствие платины. Авторы не сделали определенного вывода о переносе атомов H через газовую фазу, отметив возможность их диффузии по стеклянной стенке, разделяющей два слоя. Были и другие подобные эксперименты. Поскольку десорбция атомов H термодинамически невыгодна, нельзя исключить, что водород в этих случаях переносится с источника на акцептор не непосредственно в виде атомов, а связан в виде других частиц.

Механизм спилловера водорода на Pt/SiO<sub>2</sub> изучал К. О'Коннор с помощью ИК-спектров in situ по обмену D<sub>2</sub> с OH-группами SiO<sub>2</sub>. Полагают, что процесс протекает по схеме



Теплота адсорбции H<sub>2</sub> на Pt составляла 115 кДж/моль, а энергия активации – 67 кДж/моль. Теплота адсорбции H<sub>2</sub> на SiO<sub>2</sub> была меньше – 13 кДж/моль. Таким образом, переход дейтерия с Pt на носитель представляет собой эндотермический процесс, а спилловер происходит благодаря наличию высокого концентрационного градиента дейтерия на границе Pt с носителем. Возможно, однако, что теплоты адсорбции H<sub>2</sub> на реальных центрах спилловера значительно превышают 13 кДж/моль. В условиях эксперимента соотношение различных форм дейтерия было PtD:D<sub>спилловер</sub>:OD = 1:5:600.

Имеется предположение, что спилlover на  $\text{SiO}_2$  происходит через образование ассоциативных комплексов с участием парных OH-групп.

Анализ ИК-спектров диффузного рассеяния нанесенных катализаторов в условиях спилloverа показал образование новых OH-групп, например полосы колебания при  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Pt/TiO}_2$ , которую приписывают OH-группам на границе металл-носитель. Эти OH-группы термически нестабильны и легко обмениваются с  $\text{D}_2$ . Есть предположения и об участии протонов в спилloverе. Об этом свидетельствует корреляция между скоростью спилloverа и протонным сродством промотора, который может сольватировать диффундирующий протон:  $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

Явление спилloverа имеет большое практическое значение. Выяснение природы и закономерностей спилloverа помогает рациональному решению проблемы конструирования многофазных катализаторов с разделением разных стадий сложного процесса по разным фазам и переносом (спилloverом) промежуточных веществ между фазами. Спилlover водорода, по-видимому, играет большую роль в механизме реакций гидрирования, гидродесульфуризации, изомеризации.

## 9.8. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

**Катализаторы.** Каталитическое гидрирование (или гидрогенизация) включает большую группу реакций присоединения водорода по ненасыщенным связям  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  и другим, раскрытия циклов, а также реакции гидрогенолиза (разрыва и восстановления водородом) связей  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{S}$  и др. Число промышленных процессов гидрирования велико, однако большинство этих процессов малотоннажные. К числу крупнотоннажных относят промышленные процессы гидрирования жиров, 2-этилгексаная, ацетилена (для удаления его из этилена), бензола в циклогексан в производстве капролактама и некоторые другие. Процессы гидроочистки нефтепродуктов рассмотрены нами в разд. 10.7, гидрирования  $\text{CO}$  в разд. 11.3 и 11.4. Так же как в окислении, следует разделить глубокое и парциальное гидрирование. В первом из них все ненасыщенные связи гидрируются до превращения в  $\text{C}-\text{O}$ -,  $\text{C}-\text{C}$ -,  $\text{C}-\text{N}$ -связи (например, гидрирование бензола в циклогексан). Предельным случаем глубокого гидрирования является гидрогенолиз с образованием связей  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ . Во втором случае парциальное гидрирование протекает до некоторого предела. Например, в гидрировании ацетилена важно превратить его в этилен, но не в этан.

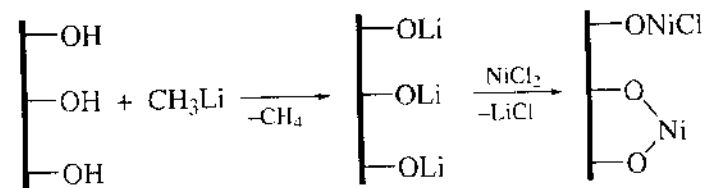
В первом промышленном процессе гидрирования использовали никелевый катализатор, открытый П. Сабатье в 1897 г. (Нобелевская премия 1912 г.). Несколькими годами позже В.Н. Ипатьев разработал каталитиче-

ские реакторы высокого давления и заложил основы процессов гидрирования, широко используемых в настоящее время в промышленности.

Чаще всего в качестве катализаторов гидрирования применяют различные формы никеля: скелетный Ni Ренея (см. разд. 5.3),  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ , получаемый пропиткой носителя солями Ni, соосажденный катализатор  $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$ . Используют также Pd, высокие активность и селективность которого компенсируют более высокую стоимость. Оба этих металла легко растворяют водород в пространстве между атомами. Такие металлы, как Fe, Cu и Pt, хуже поглощают водород и соответственно имеют более низкую каталитическую активность, чем Ni и Pd. В качестве катализаторов гидрирования применяют также оксиды (хромит меди  $\text{CuCr}_2\text{O}_3$ ), сульфиды ( $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ), карбиды ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ).

В 1980-х годах была проведена серия исследований, направленных на создание стандартных Ni-катализаторов гидрирования на носителях, которые бы не уступали по активности скелетным катализаторам. Такими свойствами обладает катализатор Euro-Ni-1, разработанный большой группой исследователей во главе с И. Кёненом. Катализатор готовят методом осаждения Ni на суспендированном в водной среде микросферическом силикагеле, полученном пиролизом  $\text{SiCl}_4$  в пламени. Удельная поверхность Ni в нем достигает  $115\text{--}180 \text{ м}^2/\text{г}$ . Часть Ni при приготовлении образует гидросиликат, который способствует развитию поверхности, но повышает температуру восстановления вплоть до  $600^\circ\text{C}$ .

Для повышения удельной поверхности Ni на носителе ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при уменьшении его содержания до 4–10% был использован метод связывания Ni с помощью металлоорганических соединений, например:

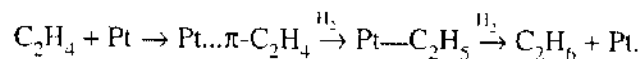


После восстановления таких катализаторов активная поверхность Ni при содержании металла 4.5% может достигать  $120 \text{ м}^2/\text{г}$ , а при содержании металла 10% –  $195 \text{ м}^2/\text{г}$ . Недостатками метода модифицирования носителя металлоорганическим соединением являются сложность синтеза, взрыво- и пожароопасность, необходимость специальной подготовки образца, преимуществом – возможность получения высокодисперсного катализатора.

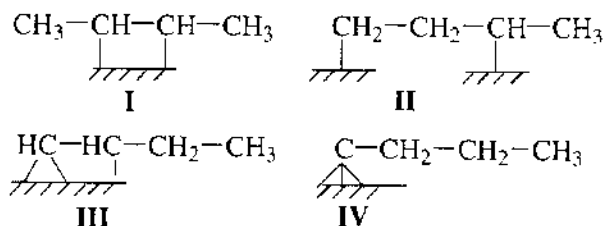
Носитель влияет как на дисперсность, так и на каталитическую активность металла. Например, удельная каталитическая активность нанесенных никелевых образцов в гидрировании  $\text{CO}$  изменяется в ряду:



вых механизмов гетерогенно-каталитической реакции через промежуточное образование полугидрированного состояния  $C_2H_5$ . На чистых металлических поверхностях Pt, Pd, Rh, Ni в колебательных спектрах HREELS и SFG (см. разд. 3.9) при низкотемпературной адсорбции этилена, действительно, наблюдаются полосы  $\pi-C_2H_3$ , а также  $Pt_2=CH-CH_3$ , в котором этилиден связан с двумя атомами металла (например, Pt),  $Pt_3\equiv C-CH_3$ , в котором этилидин связан с тремя атомами металла, и ди- $\sigma-C_2H_4$ . При адсорбции ацетилена образуются  $\pi-C_2H_2$  и этилидин. Слабосвязанные  $\pi$ -комплексы возникают в промежутках между прочносвязанными этилидиновыми фрагментами, легко удаляются при откачке и лишь они участвуют в гидрировании.



Полугидрированные алкильные формы  $Pt-C_xH_{2x+1}$  и их предшественники  $\pi$ -комплексы легко образуются и при низкотемпературном (меньше  $70^\circ C$ ) взаимодействии высших олефинов  $C_nH_{2n}$  с металлами. Они являются основными промежуточными соединениями в реакциях гидрирования олефинов и дегидрирования алканов. В ИК-спектрах бутенов, адсорбированных на  $Ni/SiO_2$  и  $Co/SiO_2$ , были найдены полосы поглощения, свидетельствующие об образовании металлабутанов (I–IV) и  $\pi$ -аллильных комплексов.



Аллильные комплексы, вероятно, являются предшественниками металлабутанов I–III. Комплекс I слабее связан с поверхностью и легко гидрируется в бутан. Комплексы II и III связаны прочнее и гидрируются, возможно, через промежуточное образование комплекса (IV). Образование бутана происходит при  $20-100^\circ C$ . Комплексы I–IV не являются основными промежуточными соединениями при гидрировании и дегидрировании. Выше  $90^\circ C$ , наряду с их гидрированием, происходят разрыв  $C-C$ -связи и диспропорционирование, что ухудшает селективность гидрирования.

При высоких температурах ( $200^\circ C$ ) образуются и более дегидрированные поверхностные соединения состава  $Pt-C_xH_y$ , где  $x > y$ . При еще более высокой температуре ( $300-400^\circ C$ ) органические фрагменты превращаются в графит и отравляют реакцию гидрирования.

Согласно Ф. Заере, образование углеродного слоя может играть и другую роль в механизме гидрирования. Этот слой ограничивает число поверхностных атомов металла, непосредственно взаимодействующих с органической молекулой, и тем самым повышает селективность гидрирования. Активный центр первой стадии гидрирования – образования  $\pi$ -комплекса – включает лишь один атом металла.

Состояние водорода при гидрировании на  $Pd/Al_2O_3$  изучали методом ЭПР в сочетании с кинетическим перехватом с помощью спиловых ловушек, обладающих большей способностью реагировать с атомами H, чем промежуточные соединения. В качестве последних были применены *N-трет-бутил- $\alpha$ -фенилнитрон* и *2,4,6-трет-бутилнитробензол*. Этим методом были обнаружены атомы H, генерированные при адсорбции  $H_2$ . При реакции атомов H с этиленом и бензолом образуются промежуточные радикалы, которые далее гидрируются в насыщенные соединения.

Свободнорадикальные механизмы гидрирования на нанесенных металлах могут осуществляться за счет атомов H, диффундирующих с металла на носитель и обратно по механизму спилловера (см. разд. 9.7). Атомы H наблюдали при изучении рекомбинации атомов H в  $H_2$  на  $Pd/Al_2O_3$ . Они образуются при спилловере водорода с Pd на  $Al_2O_3$ .

В области средних температур ( $100-200^\circ C$ ) органические фрагменты на поверхности могут быть удалены при термодесорбции или при замещении другим, более прочносвязываемым, органическим соединением. Выше этой температуры их адсорбция необратима и образуется органический слой с большим числом ненасыщенных связей. Согласно Г. Соморджаю, катализатором в этих условиях является не металл, а такой органический слой поверх металла. Этот слой не является сплошным: в нем имеются отверстия, облегчающие доступ водорода к металлу, что доказано в экспериментах по термодесорбции  $H_2$ . Химическая активность металл-углеродного слоя обеспечивает стационарную активность и селективность в реакциях гидрирования. Органический слой может также удерживать значительные количества водорода, который подводится с участием двойных связей к гидрируемой молекуле по механизму спилловера с металла. Органическая молекула может быть адсорбирована поверх этого слоя. На рис. 9.34 показана модель работающей поверхности Pt-катализатора гидрирования по Соморджаю.

**Гидрирование жиров.** Гидрирование жиров и масел производится в целях получения сырья для мыловаренной промышленности, для выработки заменителя животных жиров – маргарина, а также для получения стеарина, ПАВ и др. Впервые гидрирование жиров провели Лепренс и Сивекс в 1902 г., предложившие вводить водород в жидкую фазу, в которой растворено гидрируемое вещество, а катализатор находится в виде суспензии. Практически эта идея была впервые осуществлена М.В. Вильбушевичем в



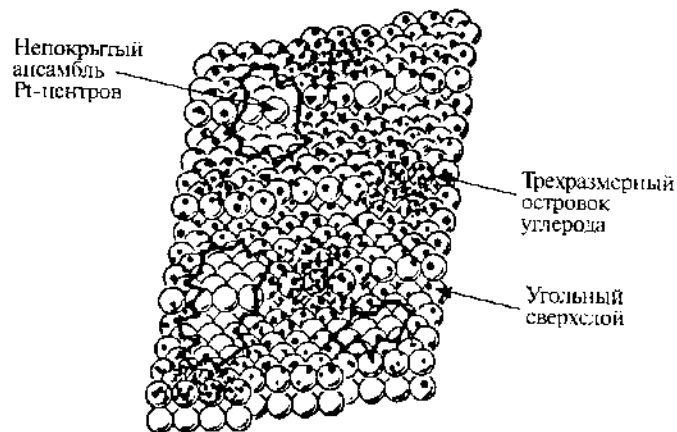


Рис. 9.34. Модель работающего платинового катализатора по Г. Соморджаю, построенная на основе комбинации данных физики поверхности, полученных на монокристалле, и данных о каталитических реакциях углеводородов на той же поверхности

1908 г. в Пижем Новгороде. В настоящее время объем производства гидрированных жиров составляет в мире 5–6 млн т/год.

Сырьем для получения твердых гидрированных жиров служат подсолнечное, оливковое, льняное, хлопковое, соевое и другие растительные масла, а также жиры морских животных и рыб. По химическому составу они представляют собой смесь глицеридов, т.е. сложных эфиров глицерина и ненасыщенных высокомолекулярных жирных кислот  $\text{CH}_2\text{COOR}-\text{CHCOOR}-\text{CH}_2\text{COOR}$ , где R – углеводородный радикал. Кислоты имеют углеродный состав  $\text{C}_{18}$  с неразветвленной цепью и разную степень ненасыщенности (одна, две двойные связи и более), например:

олеиновая  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ,

линолевая  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ,

линоленивая  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ .

При гидрировании насыщаются водородом одна или несколько  $\text{C}=\text{C}$ -связей.

Жиры, содержащие сильноненасыщенные жирные кислоты, весьма подвержены аутоокислению, что портит их вкусовые качества; поэтому для повышения стабильности их желательно частично гидрировать. Гидрирование одновременно повышает их точки плавления. Эту операцию следует проводить селективно, поскольку в большинстве случаев желательна консистенция, соответствующая частично гидрированным жирам. Для этого необходимо гидрировать жиры до олеиновой кислоты, не доводя до насыщенной – стеариновой. Принято рассматривать селективность  $S_I$ , относящуюся к гидрированию диенов по сравнению с моноенами, и селективность  $S_{II}$ , характеризующую гидрирование триенов по сравнению с диенами. В промышленном процессе более важна величина  $S_I$ . Процесс считается-

ся селективным, если  $S_I > 10$ . Чтобы повысить селективность, иногда применяют растворитель (диметилформамид или фурфурол), который увеличивает растворимость  $\text{H}_2$  и повышает полярность поверхности катализатора, что благоприятствует адсорбции полиненасыщенных соединений.

Одновременно с гидрированием происходят миграция оставшихся двойных связей и *cis*-*транс*-изомеризация. Оба этих процесса влияют на качество продукта. В продуктах гидрирования содержатся также свободные жирные кислоты, продукты их распада, моно- и диглицериды, неомыляемые вещества и др.

Технологический процесс получения гидрированных жиров может быть периодическим и непрерывным. В первом способе применяют один автоклав, снабженный мешалкой с частотой вращения  $1 \text{ с}^{-1}$ , а во втором – батарею из нескольких таких автоклавов. В автоклав подают тщательно очищенный растительный жир и очень чистый водород. Получение пищевых жиров проводят при  $120\text{--}200^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{H}_2$   $0.1\text{--}0.5 \text{ МПа}$ , технических жиров – при  $190\text{--}250^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{H}_2$   $1.5\text{--}2.0 \text{ МПа}$ . При глубоком гидрировании, приводящем к получению стеарина и восков, можно использовать давление  $\text{H}_2$   $0.3\text{--}0.4 \text{ МПа}$  и  $125^\circ\text{C}$ . Гидрированные жиры отделяют в специальном сборнике от неступившего в реакцию водорода и фильтруют при  $110\text{--}130^\circ\text{C}$  для освобождения от остатков катализатора. При загрузке в каждый автоклав емкостью  $12 \text{ м}^3$  по 6 т жира производительность батареи из трех автоклавов составляет 4–6 т/ч.

В качестве катализатора гидрирования жиров применяют высокодисперсный нанесенный никелевый катализатор ( $0.01\text{--}0.15\%$  Ni) с удельной поверхностью от 50 до  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  или скелетный Ni Ренея. На Ni-катализаторе достигают селективности  $5 < S_I < 100$  и  $1 < S_{II} < 3$ . Скелетный Ni весьма активен, но недостаточно термоустойчив и чувствителен к ядам. Однако при гидрировании жиров его часто используют по технологическим причинам благодаря способности частиц Ni оседать из продуктов гидрирования. Кроме того, скелетный Ni можно легко активировать в простых аппаратах, не используя специальных установок для восстановления. Никелевый катализатор поставляют в виде суспензии в жидком масле, а также в виде чешуек или брусков, заключенных в твердом жире, что практически исключает возможность самовозгорания.

В этом процессе использовали и другие катализаторы. Установлен их ряд активности:

$\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} \gg \text{Ni} \gg \text{Cu}$ .

Скорость изомеризации двойной связи изменяется в ряду:  $\text{Pd} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt}$ . По селективности  $S_I$  выше других стоит Rh (до 125), по селективности  $S_{II}$  – Cu (до 8), причем медь абсолютно не дает насыщенного продукта, т.е.  $S_I = \infty$ , однако медь менее активна и больше подвержена отравлению примесями.

Каталитическими ядами металлических катализаторов гидрирования являются СО, серо- и галогенсодержащие соединения, фосфатиды, смолистые остатки и мыла.

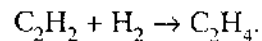
Гидрирование жиров протекает по последовательной схеме:

линоленовая → линолевая → олеиновая → стеариновая кислота

Может также образоваться изоолеиновая кислота, когда  $H_2$  присоединяется к  $C=C$ -связи линолевой кислоты между 12-м и 13-м атомами С, считая от  $COOH$ , а не к связи 9–10, как при получении олеиновой кислоты (см. выше формулы). Протекают реакции изомеризации двойной связи и *цис-транс*-изомеризации: ценная в пищевом отношении олеиновая (*цис*-октадецен-9-овая) кислота может превратиться в *транс*-кислоту того же состава – элаидиновую. Все это создает довольно широкий спектр продуктов по их пищевым свойствам. В последнее время диетологи дискутируют о возможной вредности присутствия *транс*-продуктов в гидрированных жирах.

Гидрирование жиров – сложный трехфазный процесс, осложненный массопереносом от газа к жидкости и от жидкости к катализатору. Желательно, чтобы в первую очередь прогидрировалась линоленовая, затем линолевая кислота, но не олеиновая или изоолеиновая. Поэтому процесс выгоднее проводить при сильном диффузионном торможении по отношению к водороду. Выгодны низкое давление, умеренная подача водорода, высокая температура и большое содержание катализатора в смеси. Все это приводит к низкой концентрации водорода на поверхности катализатора и предотвращает слишком глубокое гидрирование. Увеличение активности катализатора и увеличение перемешивания ухудшают селективность. Однако при этом желательно, чтобы реакция не лимитировалась диффузией триглицерида в порах, что замедлило бы удаление частично гидрированного продукта из катализатора. Поэтому в катализаторе не должно быть очень узких пор. Если в реактор загружают крупные таблетки катализаторов, селективность может снизиться.

#### Селективное гидрирование ацетилена



Ацетилен  $C_2H_2$  и его производные являются примесью (0,4–2,2%) во фракции  $C_2$  при крекинге и пиролизе углеводородов. Присутствие ацетилена мешает дальнейшему производству полиэтилена или этиленгликоля. Поэтому необходимо удалить ацетилен селективным каталитическим гидрированием до этилена таким способом, чтобы этилен не был затронут. Из фракции  $C_2$  желательно удалить ацетилены и аллен. Из фракции  $C_3$  желательно селективно удалить ацетиленовые соединения, не затрагивая бутадиев.

Реакцию гидрирования  $C_2H_2$  осуществляют в промышленности при 200–250 °С и давлении  $H_2$  1,5 МПа на Ni-катализаторе, сульфидированном до строго определенной степени. Сера снижает активность, но повышает селективность катализатора. В ходе процесса сера частично гидрируется водородом и удаляется с катализатора. Поэтому в реактор приходится постоянно вводить некоторое количество (~1 млн<sup>-1</sup>) серы в виде  $H_2S$  для компенсации ее потерь и поддержания определенной селективности катализатора. В качестве катализатора применяют  $Ni/Al_2O_3$ , содержащий иногда небольшие добавки Со или Ст, повышающие устойчивость катализатора.

В последнее время чаще используют в качестве катализатора гидрирования ацетилена сульфидированный палладий (0,04%  $Pd/Al_2O_3$ ), причем водород на этот катализатор вводят не в избыточном, а в стехиометрическом количестве, так как Pd более активен, чем Ni. В противном случае экзотермическая реакция гидрирования может выйти из-под контроля и ацетилен и некоторое количество этилена могут быть прогидрированы до этана. Если процесс проводить при 60–70 °С, давлении  $H_2$  0,1–2,6 МПа и объемной скорости 2500–12000 ч<sup>-1</sup>, концентрацию  $C_2H_2$  можно понизить от начального значения ~5000 до 5 млн<sup>-1</sup> и при этом гидрировать этилен всего на 1%.

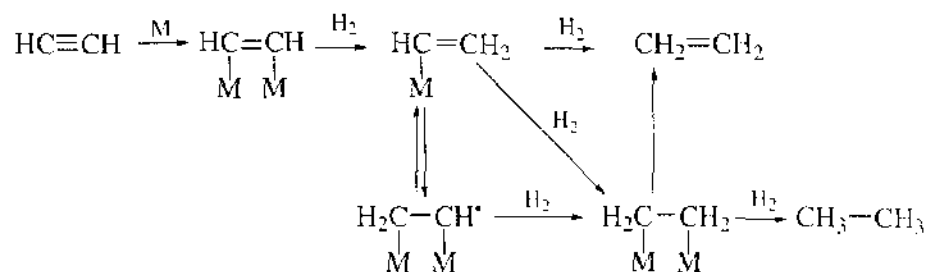
Процесс осложняется образованием «зеленого масла» – продуктов олигомеризации  $C_2$ -продуктов в  $C_4$ -,  $C_6$ -,  $C_8$ -олигомеры, от которых можно освободиться при окислительной регенерации катализаторов.

Повышение активности и селективности было достигнуто на биметаллических катализаторах, например на  $Pd-Au/Al_2O_3$  или  $Pd-Ag/Al_2O_3$ . Вторым металлом является донором электронов по отношению к палладию.

В работах М.Д. Навалихиной получены селективные, активные и термостабильные пленочные катализаторы  $Pd/Al_2O_3/Al_2O_3$  (0,05–0,1% Pd). Их готовили нанесением на носитель ( $\gamma-Al_2O_3$ , а также  $SiO_2$ , активированный уголь) солей Pd и Al таким образом, что в слое на поверхности кристалликов Pd получалось соотношение  $Pd:Al_2O_3 = 1:1$ , а средний размер кристалликов Pd был 5 нм. Повышение активности такого катализатора в гидрировании ацетилена позволяет использовать низкую температуру реакции (до 30 °С), низкое соотношение  $H_2:C_2H_2$  (до 2:1) и высокую объемную скорость подачи сырья (до 15000 ч<sup>-1</sup>), а также приводит к существенному увеличению селективности гидрирования  $C_2H_2$  и к снижению образования олигомеров, т.е. к тем же эффектам, как при применении биметаллического катализатора. Катализатор был термостабилен и подвергался окислительной регенерации. Способ его приготовления намного проще способа получения биметаллических катализаторов.

В близких условиях можно селективно прогидрировать бутадиев в бутен, а фенилацетилен в стирол.

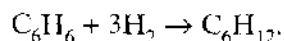
Детально изучены механизм и кинетика гидрирования ацетилена на металлах VIII группы.  $C_2H_2$  адсорбируется предпочтительно на гранях (110) и (100), причем на Pd и Pt прочнее, чем на Ni. На поверхности Os и Ru преобладают грани (111) и эти металлы малоактивны в гидрировании ацетилена. Промежуточными соединениями являются, по мнению ряда исследователей, этиленоподобные винильные соединения  $M-CH=CH_2$  и соединения свободнорадикального характера  $M-\dot{C}H-CH_2-M$ .



Селективность металла-катализатора обусловлена тем, что водород может присоединяться либо к нормально адсорбированному винилу – тогда получается этилен, либо к свободнорадикальной форме – тогда образуется этан. Промежуточным соединением во втором случае является прочно связанная форма  $M-CH_2-\dot{C}H-M$ . Свободнорадикальная форма вызывает также полимеризацию ацетилена на поверхности.

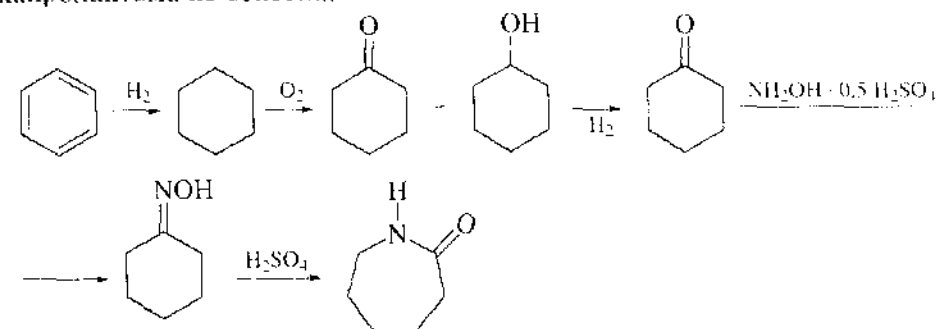
Изучение кинетики показало, что энергия активации гидрирования ацетилена выше, чем энергия активации гидрирования этилена. Поэтому селективность гидрирования  $C_2H_2$  в  $C_2H_4$  растет с ростом температуры. Скорость реакции на разных катализаторах достигает максимума при 150–200 °С, после чего начинает снижаться.

#### Гидрирование бензола в циклогексан



95% всего производимого циклогексана используют в производстве синтетических волокон для получения капролактама и далее синтетических капроновых волокон. Впервые полимеризация полиамидов с целью получения синтетических волокон (найлон-6,6) была осуществлена в 1939 г. У. Карозерсом (фирма «Дюпон», США). Наиболее важным мономером в настоящее время является 2-оксогексаметиленмин, или  $\epsilon$ -капролактама, из которого получают найлон-6. Производство наилона в настоящее время в мире составляет более 4 млн т/год, 84%  $\epsilon$ -капролактама в мире синтезируют из бензола, который гидрируют в циклогексан. Общая схема получения

капролактама из бензола:



После гидрирования бензола в циклогексан осуществляют жидкофазное окисление циклогексана в циклогексанон при 140–160 °С и давлении  $H_2$  0.9–1.1 МПа в присутствии нафтената или стеарата Со. Получающийся в результате окисления циклогексанол превращают в циклогексанон путем дегидрирования на Zn-Cr- (360–400 °С), Zn-Fe- (400 °С) или Cu-Mg- (260 °С) смешанных катализаторах. Далее циклогексанон превращается в оксим под действием избытка водного раствора сульфата гидроксилamina в присутствии щелочи или  $NH_3$  при 0–100 °С. Завершающая стадия синтеза капролактама – обработка циклогексаноноксида олеумом или конц.  $H_2SO_4$  при 60–120 °С (перегруппировка Бекмана). Выход капролактама в расчете на бензол 66–68%. Полученный капролактама используют далее для производства наилона-6,6 и волокон на его основе.

Гидрирование бензола в циклогексан осуществляют в присутствии катализатора Pt/ $Al_2O_3$  при 250–320 °С и давлении  $H_2$  0.5–3.5 МПа в паровой фазе или в присутствии Ni-Cr-катализатора при 130–220 °С и давлении  $H_2$  1.5 МПа в жидкой фазе. Реакция гидрирования сильноэкзотермична и, поскольку равновесная степень гидрирования уменьшается с ростом температуры, необходимо регулировать температуру путем отвода тепла. В производстве капроновых волокон требуется циклогексан высокой степени чистоты (99.9%). Поэтому процесс следует вести так, чтобы гидрирование бензола проходило полностью (конечное содержание бензола 20 млн<sup>-1</sup>).

Гидрирование бензола в циклогексан – сильноэкзотермичная реакция  $\Delta H = -206$  кДж/моль. При парофазном гидрировании регулировать температуру можно, например, применяя на первой стадии относительно малоактивный Ni/ $Al_2O_3$ -катализатор: при этом выделяющееся тепло распределяется по большому слою катализатора. На второй стадии используют высокоактивный катализатор 0.2–1.0% Pt/ $Al_2O_3$ . Чистота циклогексана при этом 99.6–99.9%.

Можно также применять охлаждение и возвращать в цикл некоторую часть полученного циклогексана. Катализатор для охлаждения помещают

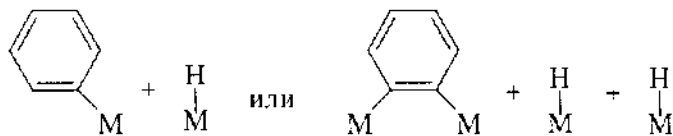
в трубки теплообменника, окруженные кипящей водой. Избыточная теплота реакции расходуется на получение пара. Условия реакции выбираются таким образом, чтобы не допустить изомеризации циклогексана в метилциклопентан.

При жидкофазном гидрировании процесс проводят в реакторе с перемешиванием. Водород и жидкий бензол непрерывно вводят в реактор. Пары (98–99% циклогексана) непрерывно выводят с водородом и подают на стационарный слой Ni-катализатора для догидрирования остатков бензола. В этом случае катализатор в жидкофазном реакторе с перемешиванием удаляет яды из паров и свободное от ядов вещество должно подаваться на вторую стадию, где активность катализатора должна поддерживаться высокой. Второй реактор не охлаждается. Если конверсия циклогексана в первом реакторе падает до 95%, второй реактор начинает нагреваться, что указывает на необходимость замены катализатора.

Кинетика гидрирования бензола в циклогексан описывается уравнением

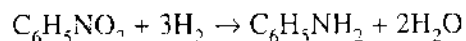
$$r_{C_6H_6} = k p_{H_2} p_{C_6H_6}^0 \quad (9.20)$$

что указывает на прочную адсорбцию бензола ( $Q_{адс}$  бензола на Ni –130 кДж/моль), возможно, в виде форм



Об их образовании свидетельствует выделение водорода при хемосорбции бензола. Атомы водорода слабоадсорбированы в промежутках между адсорбированными молекулами бензола. Гидрирование протекает через последовательность быстрых реакций присоединения  $H_2$  к прочносвязанной молекуле  $C_6$  вплоть до насыщения всех  $C=C$ -связей и последующей десорбции. Скорость изотопного обмена  $C_6H_6$  с  $D_2$  с образованием  $C_6H_5D$ ,  $C_6H_4D_2$  и т.д. превышает скорость гидрирования. Это показывает, что данная молекула  $C_6$  остается на поверхности металла в процессе ее превращения от бензола до циклогексана без образования промежуточного продукта.

**Гидрирование нитробензола в анилине.** В 1842 г. Н.Н. Зинин открыл восстановление нитробензола в анилин с помощью сульфида аммония. В 1877 г. М.М. Зайцев впервые провел гидрирование нитробензола в анилине



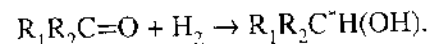
в паровой фазе над губчатой Pt или Pd. Реакция чрезвычайно экзотермична (444 кДж/моль), и, чтобы обеспечить ее протекание в определенном

тщательно контролируемом интервале, необходим эффективный теплоотвод. Гидрирование нитросоединений можно проводить при температурах не ниже  $75^\circ$  и не выше  $230^\circ C$ . При более высоких температурах происходят дезаминирование и вызванная этим полимеризация.

Процесс ведут в газовой и жидкой фазах. Газофазный процесс осуществляют в трубчатом реакторе в избытке  $H_2$ , способствующего отводу тепла, при  $180$ – $230^\circ C$  на  $Ni/Al_2O_3$  или  $Cu/Al_2O_3$ . Анилины отделяют от воды при расслаивании и очищают дистилляцией. В жидкой фазе анилины получают при повышенном давлении (до 1.1 МПа) и  $160$ – $170^\circ C$  на Pd- или Ni-катализаторе с одновременной отгонкой воды и анилина благодаря высокой теплоте реакции.

**Асимметрическое гидрирование.** С помощью катализаторов может быть осуществлен асимметрический синтез оптически активных соединений, в которых молекула исходного оптически неактивного соединения приобретает *хиральный* (оптически активный) *фрагмент*. Таким фрагментом обычно служит асимметрический атом углерода (обозначен значком «\*»). Если атом  $C^*$  имеет четыре разных заместителя  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  и  $R_4$  в вершинах тетраэдра, то получаются два оптических изомера (энантиомеры)  $C^*R_1R_2R_3R_4$ : левовращающий и правовращающий, структуры которых несовместимы, но совмещаются при отражении в плоском зеркале.

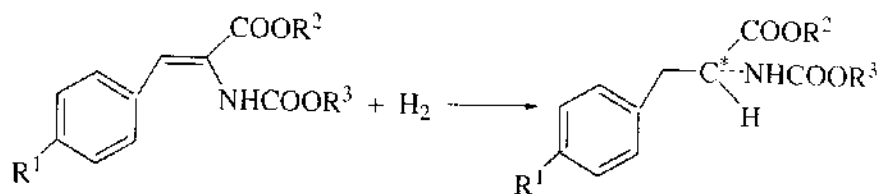
Гидрирование является реакцией простейшего типа, в которой исходные прохиральные соединения могут быть превращены в хиральные при замене лишь одного атома или группы атомов, например, при гидрировании карбонильных соединений.



Асимметрическое гидрирование можно производить асимметрическими агентами, например гидридами, содержащими оптически активные группы, но можно осуществить с помощью гомогенных или гетерогенных *энантиоселективных катализаторов*, модифицированных оптически активными лигандами. Таким способом были получены оптически активные вторичные и третичные спирты.

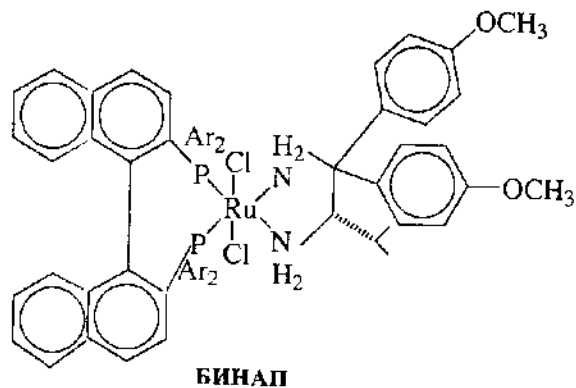
Эффективность асимметрического катализа оценивается с помощью оптического выхода (в процентах), который равен отношению величины оптического вращения продукта реакции к величине оптического вращения целевого оптически чистого вещества. Если до сих пор высокие оптические выходы наблюдали преимущественно при использовании гомогенных катализаторов, то в настоящее время такие выходы получают и на гетерогенных катализаторах. Например, при гидрировании метилацетатата на скелетном никеле, модифицированном (+)-винной кислотой с добавкой NaBr, был получен продукт 97%-й оптической чистоты.

На Rh-комплексах, стабилизированных в порах цеолита USY и модифицированных оптически активной аминокислотой *L*-пролином, при 65 °С и давлении H<sub>2</sub> 0.5 МПа H<sub>2</sub> было осуществлено энантиоселективное гидрирование производных *N*-ацилфенилаланина.



В случае R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H и R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub> был достигнут оптический выход 97.9% при 100%-й конверсии. В тех же условиях гомогенный катализатор показал оптический выход 84.1%, а катализатор, нанесенный на SiO<sub>2</sub>, – 88.0%.

В настоящее время впереди других стран в асимметрическом синтезе стоит Япония. В 1990-х годах начато производство стандартных оптически активных лигандов с бинафталиновой структурой (БИНАП), которыми можно модифицировать катализаторы.



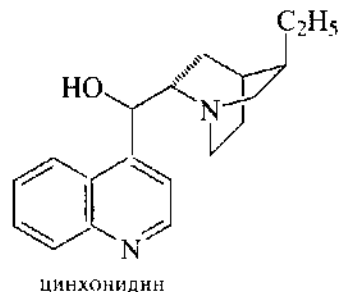
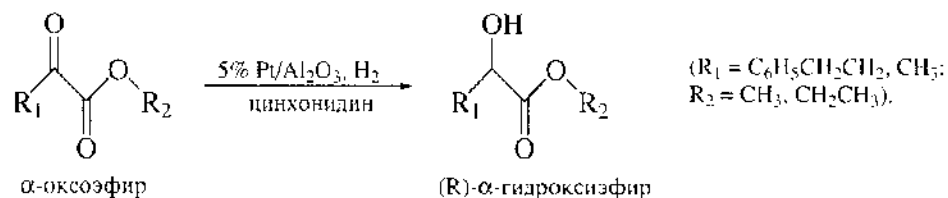
[Ar = 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>].

За разработку асимметрических катализаторов на основе БИНАП Р. Нойори в 2001 г. был удостоен Нобелевской премии. Интересен пример синтеза соединения с такими лигандами – лекарства с оптической активностью более 100% (если за 100% принять оптическую чистоту природного продукта).

Работы еще двух ученых в области каталитического асимметрического синтеза отмечены Нобелевской премией 2001 г. У. Ноулз внедрил асимметрическую фосфиновую группу как лиганд в Rh-катализатор Уилкинсона и получил на нем левовращающий изомер 3,4-дигидроксифенилаланина

(*L*-ДОФА), применяемого для лечения болезни Паркинсона. Фирма «Монсанто» по его способу получает *L*-ДОФА в промышленных масштабах с выходом 97.5%. Б. Шарплесс синтезировал оптически активный катализатор, используя Ti-комплекс с оптическим изомером диэтилового эфира винной кислоты в качестве лиганда. На этом катализаторе удалось окислить оптически неактивный аллиловый спирт до *R*-изомера глицидола с выходом 95%.

Известны два технологически осуществленных процесса, в которых использован принцип модифицирования металлических катализаторов оптически активными добавками: гидрирование α-оксоэфиров и алканон-2 на Ni, модифицированном (+)-винной кислотой, (1984 г.) и гидрирование α-оксоэфиров на Pt, модифицированной биароматическим алкалоидом цинхонидином (1988 г.).



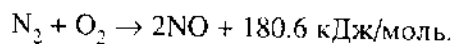
Выше показано строение цинхонидина. Максимальный эффект был достигнут при соотношении платина:цинхонидин = 1:1. Модификатор должен содержать плоское ароматическое кольцо, необходимое для осуществления адсорбции на Pt, асимметрические группы, обеспечивающие хиральность продукта, и атом азота, участвующий во взаимодействии с α-оксоэфиром. В этих случаях достигался оптический выход 85–95%. Эффективность системы Pt–цинхонидин зависит от структуры и концентрации модификатора, структуры нанесенной Pt и использованного растворителя.

Подбор необходимых лигандов проводят с применением компьютерной техники. Наиболее эффективны лиганды-модификаторы, содержащие нафталиновые кольца, например нафтилэтиламин. Они обеспечивали стереоселективное гидрирование этилпирувата на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с оптическим выходом до 95%.

## 9.9. СИНТЕЗ АММИАКА

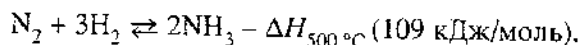
Аммиак – важнейший промышленный продукт. Его производство составляет ~100 млн т/год. Таким образом, он стоит на первом месте среди неорганических химических продуктов, если считать объем производства в молях, а по массе – на втором месте после  $H_2SO_4$ . Он применяется, главным образом, для получения удобрений: мочевины (карбамид)  $CO(NH_2)_2$ , аммиачной селитры  $NH_4NO_3$ , сульфата аммония  $(NH_4)_2SO_4$ , фосфата аммония  $NH_4H_2PO_4$ , в производстве азотной кислоты  $HNO_3$  (см. разд. 8.8), взрывчатых веществ, а также в качестве хладагента и др.

**К истории синтеза аммиака.** Синтез аммиака является основным методом фиксации атмосферного азота. В XIX в. вели работы по очень энергозатратному окислению атмосферного азота при температурах выше 2200 °С.



Х. Биркеланд и О. Эйде осуществили этот процесс в вольтовой дуге и нашли, что  $Fe_2O_3$  ускоряет этот процесс при несколько более низких температурах.

В 1901 г. А. Ле Шателье взял патент на реакцию прямого синтеза аммиака.



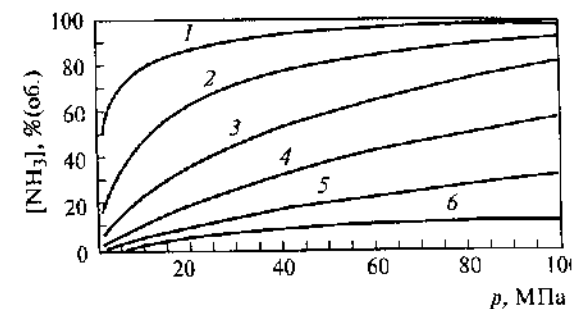
В патенте он указал на необходимость применения высокого давления, а также катализатора для ускорения синтеза  $NH_3$ . Исследования разложения и синтеза аммиака, выполненные на количественном уровне В. Оствальдом, В. Нернстом и Ф. Габером в 1904–1907 гг., привели к ясному пониманию соотношения равновесных концентраций в этой системе.

На рис. 9.35 показаны равновесные концентрации  $NH_3$  при разных температурах и давлениях. Можно видеть, что при 500 °С равновесная концентрация  $NH_3$  при атмосферном давлении составляет лишь 26,4%, а при 200 °С – 89,9%. Поэтому желательно проводить синтез аммиака при возможно более низких температурах. На основании своих исследований в марте 1909 г. Габер впервые получил аммиак из  $N_2$  и  $H_2$  при 600 °С и 17,5 МПа на катализаторе – порошкообразном осмии. В 1918 г. за синтез аммиака Ф. Габер был удостоен Нобелевской премии.

Результаты своих исследований Габер передал в фирму BASF («Badische Anilin und Soda Fabrik»). В 1913 г. был пущен первый завод по синтезу аммиака. Для этого была разработана специальная аппаратура высокого давления под руководством инженера К. Боша (Нобелевская премия 1931 г.). Каталитический синтез аммиака при высоком давлении получил название «процесс Габера–Боша».

Рис. 9.35. Зависимость равновесной концентрации  $NH_3$  в газовой смеси состава  $H_2:N_2 = 3:1$  от давления при разных температурах

Температура, °С: 1 – 200, 2 – 300, 3 – 400, 4 – 500, 5 – 600, 6 – 700



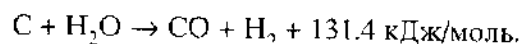
А. Митташ в фирме BASF изучил более 8000 различных систем в качестве катализаторов. Оказалось, что даже следы As, S и P отравляют катализатор и поэтому содержание этих элементов должно быть минимальным. Уже в 1910 г., т.е. на следующий год после открытия Ф. Габера, было показано, что лучшим катализатором является плавленое железо с добавкой нескольких процентов  $Al_2O_3$  и малыми добавками  $K_2O$  и  $CaO$ . Катализатор оказался настолько эффективным, что и до сих пор его с небольшими изменениями используют на большинстве аммиачных заводов.

В СССР первое производство синтеза аммиака было создано в 1928 г. на Чернореченском химическом заводе в Дзержинске. В 1990 г. по производству  $NH_3$  СССР стоял на первом месте в мире – 28 млн т/год, так же как и по производству удобрений. В настоящее время на территории бывшего СССР действует 42 агрегата синтеза  $NH_3$  мощностью от 1360 до 1420 т/сут (~450 тыс. т/год). Общая мощность установок по синтезу  $NH_3$  в России составила в 2001 г. 14,2 млн т/год, а всего в странах СНГ – 22 млн т/год.

**Технология.** Промышленный синтез аммиака проводили при различных давлениях – от 10 до 100 МПа (процесс Клода – при 100 МПа). В настоящее время наиболее распространенные условия процесса – 450–520 °С и 30 МПа. При этих температурах и давлении 29,4 МПа равновесная концентрация аммиака равна 35,8–23,5% соответственно. Однако равновесие на выходе из колонны синтеза аммиака не достигается, поскольку с целью увеличения производительности единицы объема катализатора процесс проводят при высоких объемных скоростях (15000–50000 ч<sup>-1</sup>). Поэтому при однократном прохождении через массу катализатора лишь 15–25% исходной смеси превращается в аммиак. Для полного превращения необходима многократная циркуляция, которую осуществляют с помощью компрессора. В цикл непрерывно вводят свежую газовую смесь вместо пошедшей на синтез аммиака.

До начала 1960-х годов основное количество водорода, необходимого для синтеза  $NH_3$ , вырабатывали на газогенераторных установках путем га-

зификации угля, где образовывался синтез-газ.

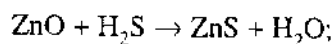
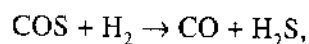
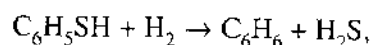
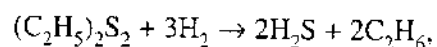


Водород также получали из коксового газа и электролитический водород. В настоящее время повсеместно перешли на природный газ – метан, перерабатываемый в водород методом двухступенчатой паровой конверсии. Паровая конверсия метана и паровая конверсия CO рассмотрены нами в разд. 11.2.

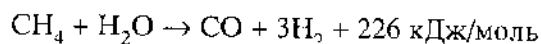
Переход с угля на природный газ в качестве сырья для производства аммиака позволил снизить энергетические затраты с 90 до 30 ГДж в расчете на 1 т  $\text{NH}_3$ . Уже не так далеко остается до теоретического предела 22 ГДж/т.

Мощность установок по производству аммиака составляет от 600 до 1500 тыс. т/сут. На рис. 9.36 изображена технологическая схема производства  $\text{NH}_3$  мощностью 1360 т/сут. Она включает следующие стадии:

1) очистка природного газа от органических сернистых соединений каталитическим гидрированием при 350–400 °С и 3–4 МПа до  $\text{H}_2\text{S}$  на сульфидированном катализаторе с последующим поглощением  $\text{H}_2\text{S}$  адсорбентом (–90%  $\text{ZnO}$ , ~10%  $\text{CuO}$ )



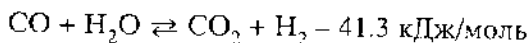
2) паровая конверсия природного газа (первичный риформинг)



при 400–500 °С на входе и 790–820 °С на выходе под давлением 3–4 МПа на катализаторе 25%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в трубчатой печи;

3) паровоздушная конверсия остаточного метана в шахтном конвертере при 860 °С на входе и ~1000 °С на выходе в присутствии катализатора 7%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (вторичный риформинг); на этом этапе водород обогащается азотом воздуха для получения смеси состава  $\text{N}_2 \cdot \text{H}_2 = 1:3$ , поступающей на синтез  $\text{NH}_3$ ;

4) высокотемпературная паровая конверсия CO



при 340–450 °С и 3.1 МПа на катализаторе 92%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (после восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  превращается в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ );

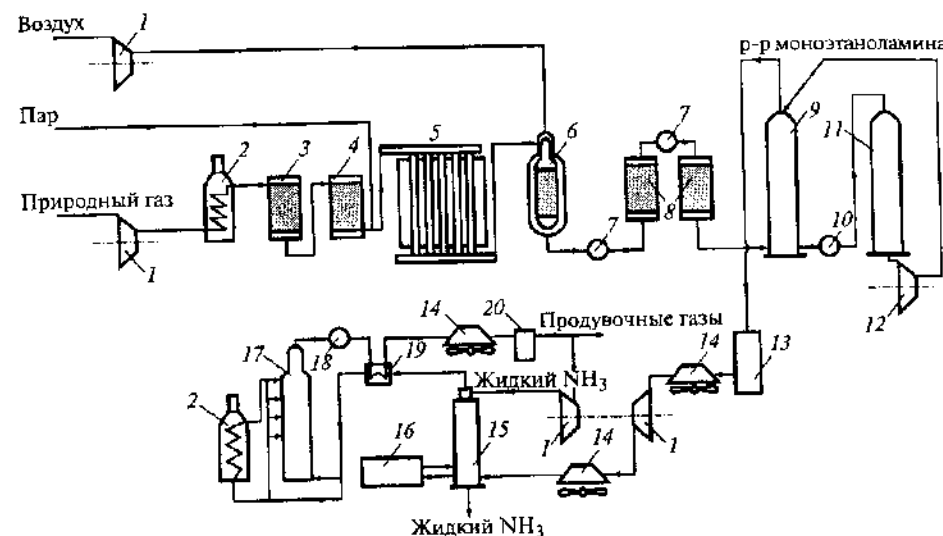


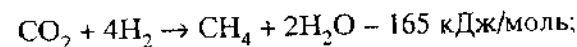
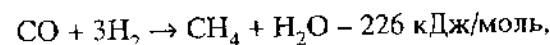
Рис. 9.36. Схема производства аммиака мощностью 1360 т/сут

1 – компрессор, 2 – подогреватели, 3 – аппарат для гидрирования сераорганических соединений, 4 – адсорбер  $\text{H}_2\text{S}$ , 5 – трубчатая печь (первичный риформинг), 6 – шахтный конвертор (вторичный риформинг), 7 – паровые котлы, 8 – конвертеры CO, 9 – абсорбер  $\text{CO}_2$ , 10 – кипятильник, 11 – регенератор раствора моноэтаноламина, 12 – насос, 13 – аппарат для гидрирования  $\text{NH}_3$ , 14 – воздушные холодильники, 15 – конденсационная колонна, 16 – испаритель жидкого  $\text{NH}_3$ , 17 – колонна синтеза  $\text{NH}_3$ , 18 – водоподогреватель, 19 – теплообменник, 20 – сепаратор

5) низкотемпературная паровая конверсия CO при 200–260 °С и 3.0 МПа на катализаторе  $\text{Zn-Cr-CuO}$  (исходный состав 54%  $\text{CuO}$  – 14%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 11%  $\text{ZnO}$  – 19%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );

6) очистка  $\text{H}_2$  от  $\text{CO}_2$  поглощением последнего раствором моноэтаноламина ( $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ) или горячим раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при 2.8 МПа;  $\text{CO}_2$  можно использовать в синтезе мочевины  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ;

7) очистка газа от следов CO и  $\text{CO}_2$  путем гидрирования (метанирование) на катализаторе  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при 280 °С и 2.6 МПа



8) компримирование очищенного газа  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  до 30 МПа и синтез аммиака в колонне синтеза (реакторе) на железном промотированном катализаторе при 420–500 °С.

Выходящие из колонны синтеза реакционные газы содержат, как правило, 12–14%  $\text{NH}_3$ . Он затем конденсируется, а оставшиеся газы вновь возвращаются в цикл. Высокая степень очистки реакционных газов экономически невыгодна, и поэтому в поступающих в колонну синтеза газах обычно содержится ~4%  $\text{NH}_3$ .

Схема колонны синтеза приведена на рис. 9.37. В наиболее распространенной конструкции имеется несколько последовательно расположенных слоев катализатора, а охлаждение осуществляется подачей холодного синтез-газа. Конструктивные особенности колонны связаны в основном с использованием высоких давлений как на входе, так и на выходе из колонны. Для того чтобы избежать возможного при высоких давлениях и температурах обезуглероживания конструкционной стали (водородная хрупкость) и для лучшего теплообмена, между кожухом колонны и контейнерами с катализатором пропускают холодный синтез-газ.

Замена поршневых на центробежные компрессоры и усовершенствование колонн синтеза позволили значительно уменьшить стоимость и повысить производительность. В настоящее время вводятся в строй агрегаты мощностью 1500–2000 т/сут. Дальнейшее их усовершенствование направлено на создание энергосберегающих технологических схем, в которых тепло реакции используется не просто на теплообмен с входящими газами, но и на получение, например, водяного пара на технологические цели и на другие полезные нужды.

**Катализаторы.** Метод приготовления плавного железного катализатора синтеза аммиака рассмотрен нами в разд. 5.3. Как уже было сказано,

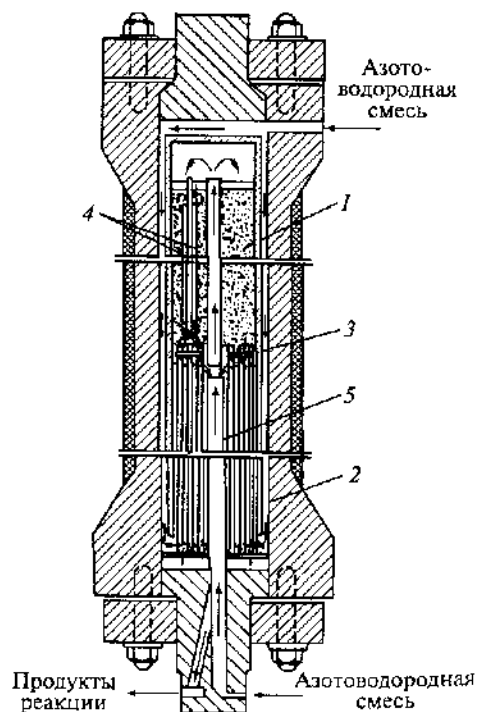


Рис. 9.37. Схема колонны синтеза аммиака под средним давлением

1 – катализаторная коробка, 2 – теплообменник, 3 – колосниковая решетка, 4 – трубки теплообменника, 5 – центральная труба

катализатор содержит перед восстановлением ~90% магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , до 10%  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ , и, возможно, других оксидов ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ). В промышленных катализаторах общее содержание промоторов может составлять 5–7%. Процесс восстановления начинается при 400 °С и заканчивается при 500–510 °С. Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  восстанавливается легче, чем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а оптимальная активность достигается при использовании исходных соединений железа с соотношением  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  приблизительно таким, как в магнетите. Поскольку мелкодисперсное железо пирофорно, катализатор восстанавливают до металла прямо в колонне азотоводородной смеси. Восстановление необходимо проводить при возможно более низких температурах и парциальном давлении воды (не выше 0.3%), образующейся при восстановлении. Это позволяет свести к минимуму рост кристаллов Fe и тем самым повысить каталитическую активность. Восстановление продолжается несколько дней. Для сокращения этого срока иногда проводят предварительное восстановление.

Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеет структуру шпинели  $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4]$ . Размер кристалликов магнетита составляет ~30 нм. В процессе плавления промоторы растворяются в магнетите, например,  $\text{Al}^{3+}$  замещает  $\text{Fe}^{3+}$ , а  $\text{Ca}^{2+}$  замещает  $\text{Fe}^{2+}$ . При восстановлении магнетита образуется пористая структура Fe; растворенные  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  выходят из него и образуют, как показывают электронно-микроскопические снимки, мелкие кристаллики на поверхности Fe. Таким образом, они действуют как структурные промоторы и предотвращают спекание катализатора. Удельная поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в катализаторе равна 30–40% от общей поверхности катализатора, хотя содержание его – всего 2%.

Гранулы восстановленного катализатора состоят из кристалликов железа размером 15–20 нм и имеют пористую структуру с высокоразвитой поверхностью (10–20 м<sup>2</sup>/г). Величина преобладающего радиуса пор составляет 10–15 нм.

Оксид калия  $\text{K}_2\text{O}$  (~1%) является не структурным, а электронным промотором, так как он не предотвращает спекания Fe, но изменяет хемосорбционные свойства по отношению к водороду и кинетику реакции. Возможно также, что  $\text{K}_2\text{O}$  способствует освобождению поверхности от частиц  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}_3$ , которые при высоком давлении могут отравлять поверхность. По мнению некоторых исследователей, в условиях синтеза оксида  $\text{K}_2\text{O}$  на поверхности Fe может частично восстанавливаться до металлического калия.  $\text{CaO}$  влияет как на структуру катализатора, так и на его хемосорбционные свойства.

Готовый катализатор дробят на гранулы размерами от 2 до 10 мм. В последнее время применяют также гранулированные катализаторы с гранулами правильной сферической формы. Такой катализатор более устойчив к истиранию и имеет более низкое гидравлическое сопротивление. На крупных гранулах наблюдается внутридиффузионное торможение реакции. Наружные слои больших гранул могут быть менее активны из-за не-



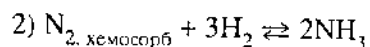
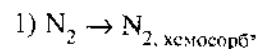
обратимого отравления парами воды, выделяющимися при восстановлении. Гранулы меньших размеров более активны, однако слой таких гранул создает больший перепад давления на единицу длины слоя, что увеличивает энергетические затраты. Удельная поверхность катализаторов в восстановленном состоянии обычно составляет 10–20 м<sup>2</sup>/г. В промышленных условиях катализатор работает в течение 5–8 лет, прежде чем его активность упадет настолько, что он будет подлежать замене. Обычная производительность катализатора 30 кг NH<sub>3</sub> на 1 л катализатора в сутки.

В России применяют катализаторы четырех марок: 1) среднетемпературный СА-1, при 400–550 °С; 2) низкотемпературный СА-1Н, при 350–500 °С, его загружают в нижнюю часть колонны при послойной загрузке катализаторами разного состава; 3) высокотемпературные СА-2 и СА-3, при температурах соответственно 530–600 и 550–700 °С, СА-1Н загружают в горячую зону колонны, СА-3 – в колонну предкатализа.

Значительную каталитическую активность в синтезе аммиака показали также Os, Re, W, нитриды U, Ce и Mo, но они не получили промышленного применения.

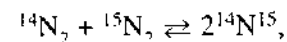
Плавленный железный катализатор установил рекорд, продержавшись в практике 90 лет с небольшими изменениями. Лишь в конце 1980-х годов появился более активный рутениевый катализатор, а в 1992 г. фирма «Оцелот» построила первый аммиачный завод с катализатором Ru/C. Рутений более активен и позволяет снизить температуру реакции на 100–150° и давление до 10 МПа. Как и в случае железного катализатора, рутений промотируется добавкой щелочей.

**Кинетика и механизм.** Кинетика синтеза аммиака соответствует уравнению Тёмкина–Пыжёва (3.78), обсужденному нами ранее (см. разд. 3.5). Оно соответствует механизму



Уравнение (3.78) было выведено из двух основных положений: 1) хемосорбция азота является лимитирующей стадией; 2) энергия активации и теплота хемосорбции азота линейно зависят от степени заполнения  $\theta_N$ . Уравнение (3.78) справедливо во всех случаях, когда реакция в целом не слишком далека от равновесия. Сопоставление скоростей реакций  $N_2 + H_2$  и  $N_2 + D_2$  показало отсутствие кинетического изотопного эффекта. Это подтверждает участие только азота в лимитирующей стадии. Однако теория Тёмкина–Пыжёва, по существу, не рассматривает механизм лимитирующей стадии (1), является ли адсорбция азота молекулярной или диссоциативной.

Ответ на этот вопрос дают исследования кинетики изотопного обмена азота



проведенные А. Озаки, Г.К. Боресковым, Г.И. Пановым и другими при 300–500 °С на большом числе металлов и нитридов. При изотопном обмене N<sub>2</sub> наблюдали те же типы обмена, что и при изотопном обмене O<sub>2</sub> (см. разд. 8.5). Как и в случае кислорода, энергия активации изотопного обмена N<sub>2</sub> совпадает с теплотой адсорбции N<sub>2</sub> (Q). С увеличением Q каталитическая активность в изотопном обмене возрастает в 10<sup>8</sup> раз, достигая на Sr<sub>2</sub>N и BaN<sub>0,6</sub> на несколько порядков большей величины, чем в случае Fe.

Было показано, что на промышленном железном катализаторе, на Fe, Ru и нитридах металлов гомомолекулярный обмен азота и обмен адсорбированного азота с N<sub>2</sub> в газовой фазе протекают по единому диссоциативному механизму. Скорости синтеза аммиака и скорости изотопного обмена N<sub>2</sub> количественно удовлетворяют соотношению, основанному на представлении о диссоциативной адсорбции азота как лимитирующей стадии реакции:

$$r_s = r_e(p/p^* - 1), \quad (9.21)$$

где  $r_s$  – скорость каталитического синтеза NH<sub>3</sub>, измеренная при парциальном давлении азота в реакционной смеси  $p$ ;  $p^*$  – летучесть адсорбированного на катализаторе азота при синтезе;  $r_e$  – скорость гомомолекулярного изотопного обмена азота при давлении азота, равном  $p^*$ .

Изучение гидрирования адсорбированного азота на поверхности Fe(111) в работах Г. Эртля методом оже-спектроскопии *in situ* также показало протекание реакции через атомарный, а не через молекулярный адсорбированный азот. Присутствие K<sub>2</sub>O способствует образованию заряженных форм азота (N<sup>δ-</sup>). С ростом давления N<sub>2</sub> стационарная концентрация адсорбированных атомов N уменьшается до очень малых величин, что подтверждает представление о хемосорбции азота как лимитирующей стадии. При 400 °С скорость реакции на гранях Fe(110), Fe(100) и Fe(111) различалась на 2 порядка. Таким образом, синтез NH<sub>3</sub> – структурно-чувствительная реакция. Наиболее активна грань Fe(111), наименее – грань Fe(110). В условиях реакции происходит перестройка граней с образованием своего рода поверхностного нитрида. Методом УФС показано, что разложение NH<sub>3</sub> при 80–120 °С происходит через промежуточное образование групп NH. Это делает вероятным протекание синтеза NH<sub>3</sub> через последовательное образование частиц N<sub>алс</sub>, NH<sub>алс</sub> и NH<sub>2, алс</sub>.

Г. Соморджай использовал для сопоставления величин активности разных граней монокристалла Fe разработанную им методику измерения ско-

рости реакции при высоком давлении и изучения структуры поверхности методами ДМЭ и оже-спектроскопии. По его данным, различие в скоростях синтеза  $\text{NH}_3$  на разных гранях еще выше. Соотношение скоростей для граней Fe равно (111) : (100) : (110) = 432 : 32 : 1. Похожий результат был получен и для разных граней монокристалла рения.

По данным ДМЭ и СТМ, было показано, что прочносвязанный азот на поверхностях Fe(111) и (211) адсорбирован на центрах  $\text{C}_7$  – низкокоординированных атомах Fe, подобных атомам в вершинах октаэдра (см. разд. 9.7). При гидрировании образуются NH- и  $\text{NH}_2$ -группы, которые затем мигрируют по поверхности, освобождая центры  $\text{C}_7$ .

Структурная чувствительность синтеза аммиака на железных катализаторах была подтверждена и в экспериментах М. Будара по синтезу  $\text{NH}_3$  на нанесенных Fe/MgO-катализаторах. Размер частиц Fe в них изменялся, по данным электронной микроскопии, от 1.5 до 30 нм. Оказалось, что число оборотов (скорость в расчете на один атом Fe) растет в 35 раз с увеличением размера частицы железа. По мессбауэровским спектрам, структура объема железных частиц при этом не изменяется. Отсюда был сделан вывод, что активные центры расположены на грани Fe(111) и имеют особую структуру  $\text{C}_7$  (атом Fe с семью соседними атомами). Число их в определенных пределах растет с ростом площади грани Fe(111).

В связи с трудностью применения физических методов в условиях высоких давлений, характерных для синтеза аммиака, в ряде работ изучалась обратная реакция – разложение  $\text{NH}_3$ . Разложение  $\text{NH}_3$  на поверхностях W, Re и Ru было изучено в работах К. Тамару методами РФЭС и оже-спектроскопии. При 800 °C поверхность W покрывалась атомами азота, частицы  $\text{NH}_3$  на поверхности отсутствовали. Количество адсорбированных атомов N было значительно больше того, которое отвечает равновесию  $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_{\text{адс}}$  в отсутствие  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$  в тех же условиях. Одновременное изучение кинетики разложения  $\text{NH}_3$  и десорбции  $\text{N}_2$  по оже-спектрам показало, что с ростом покрытия поверхности азотом ( $\theta_{\text{N}}$ ) скорость разложения  $\text{NH}_3$  уменьшается, а скорость десорбции  $\text{N}_2$  растет, и в стационарных условиях они становятся одинаковыми. Водород из газовой фазы не влияет на адсорбцию  $\text{N}_2$  и скорость реакции.

Эти результаты показывают, что реакция протекает по механизму «динамического равновесия» между двумя лимитирующими стадиями: 1) образование на поверхности катализатора адсорбционного слоя из атомов N (или ионов  $\text{N}^{\delta-}$ ) в результате разложения молекулы  $\text{NH}_3$ ; 2) десорбция атомов N с образованием молекулы  $\text{N}_2$ . По этим данным, азот не находится в равновесии с  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$ , как в механизме Тёмкина и Пыжёва. При высоком давлении азот проникает в объем металла и образует нитрид.

## Глава 10. ВАЖНЕЙШИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ

### 10.1. ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

**Соотношение энергетических ресурсов.** Нефть и продукты ее переработки являются основным источником энергии в промышленности и транспорте. Процессы нефтепереработки по масштабу стоят на первом месте среди всех каталитических процессов. Они поставляют наибольшее количество органического сырья для химической и нефтехимической промышленности. Структура каталитической нефтепереработки в последнее время быстро меняется, так как изменяется ситуация с добычей и переработкой нефти. Поэтому целесообразно рассмотреть соотношение между разными источниками энергетического и химического сырья.

В табл. 10.1 приведены данные по запасам разных видов органического сырья в 2001 г.

Из таблицы видно, что на первом месте по запасам сырья (более 80%) стоит каменный уголь. По теплотворной способности каменный уголь уступает нефти и газу, но длительное время он был основным видом топлива. Несомненно, что и в будущем человечество придет к необходимости использовать уголь в качестве источника топлива и сырья, в том числе жидких топлив из угля. Но большая часть углей – малокалорийные и экологически малоприемлемые. Они содержат много серы и золы. В Китае большая часть энергетики основана на угле и в зимнее время в городах трудно дышать из-за перенасыщенности воздуха сернистым газом. Российские канско-ачинские угли содержат много золы, и построенные в Сибири на этих углях электростанции стали засыпать города золой.

Таблица 10.1. Мировые запасы органического сырья в 2001 г. (млрд т условного топлива)

Органическое сырье	Доказанные запасы	Прогнозируемые запасы	Всего
Нефть	163	280	443
Природный газ	148	223	371
Сланцы, природные битумы	130	560	690
Каменный уголь	725	10 550	11 275
Всего	1166	11 613	12 779

Изменение доли энергии различных видов в ее мировом производстве за 10 лет показано в табл. 10.2. Нефть пока еще стоит на первом месте в мире, доля нефти более или менее держится на постоянном уровне, доля каменного угля снижается, а доля природного газа растет. В США в 1995 г. сжигание полезных ископаемых (уголь, нефть, природный газ), т.е. невозобновляемых ресурсов, дало более 80% потребленной энергии. Кроме этого, 7.4% энергии в мире дают атомные электростанции и 2.2% – возобновляемые источники энергии, в основном гидроэнергия, причем доля последних, вопреки широкой пропаганде их экологами и журналистами, не растет, а, скорее, уменьшается.

В этой таблице не учитывается энергия от сжигания местного растительного (дрова) и животного (кизяк) топлива из-за трудностей учета. Как видно из таблицы, в разных регионах ситуация разная. По потреблению каменного угля доминируют Китай, Индия и Африка, хотя его доля в общем балансе энергии и там уменьшается. В России и СНГ абсолютно преобладает газ. В США и Японии соотношение между энергоисточниками разных видов со временем мало меняется, хотя нефть стоит на первом месте. В Западной Европе падает доля угля и растут доли газа и нефти.

**Запасы и добыча нефти.** Поскольку нефть является не только энергетическим, но и главным химическим сырьем, добыча нефти в данной стране отражает уровень развития ее экономики. Ниже приведены изменение добычи нефти в XX в. и некоторые прогнозы на XXI в. Пока не видно сокращения темпов добычи нефти.

Годы	До 1900	1901–1920	1921–1940	1941–1960	1961–1980	1981–2000	2001–2020 г.
Добыча нефти, млрд м <sup>3</sup>	0.10	1.03	4.34	11.8	42.4	70.7	172 (прогноз)

Таблица 10.2. Доля энергии разных видов в ее мировом производстве (%)

Регион	Нефть			Природный газ			Каменный уголь		
	1998 г.	2004 г. <sup>1</sup>	2020 г. <sup>2</sup>	1998 г.	2004 г. <sup>1</sup>	2020 г. <sup>2</sup>	1998 г.	2004 г. <sup>1</sup>	2020 г. <sup>2</sup>
США	41.0	37.7	–	24.6	27.7	–	25.0	23.8	–
Западная Европа	39.9	40.0	–	16.0	14.8	–	30.1	19.1	–
Латинская Америка	64.4	58.5	–	20.7	22.6	–	5.5	4.9	–
Африка	43.3	54.8	–	13.4	15.7	–	40.0	36.6	–
Ближний Восток	63.9	65.7	–	24.4	27.2	–	1.3	1.9	–
Азия	37.0	38.7	–	7.6	11.1	–	49.3	43.0	–
в том числе Китай	17.8	26.5	–	2.0	2.6	–	78.6	70.9	–
Индия	32.0	31.6	–	4.1	8.7	–	60.0	56.8	–
СНГ	30.0	20.6	–	40.5	55.1	–	23.7	16.6	–
Всего в мире	39.9	39.0	39	21.8	25.8	27	23.7	22.0	27

<sup>1</sup> На основе данных января и февраля 2004 г.

<sup>2</sup> Прогноз.

Судя по приведенным выше цифрам, в 2001–2020 гг. будет добыто 172 млрд м<sup>3</sup>, или 140 млрд т нефти, что примерно равно оставшимся разведанным запасам. Это количество представляется завышенным, но из него вытекает, что, если не будут открыты новые большие запасы нефти, она кончится в 2020–2030 гг. В связи с таким «концом нефти» одна из статей заканчивается сопоставлением развития человечества с гибелью «Титаника» при столкновении с айсбергом на севере Атлантического океана: корабль уже получил пробоину, а пассажиры еще танцуют в салоне под звуки оркестра. В отличие от многих других полезных ископаемых ежегодный прирост разведанных запасов нефти значительно ниже ежегодной добычи.

Поразительно быстро, всего за одно XX столетие, человечество израсходовало ценнейшее сырье, создававшееся на Земле в течение сотен миллионов лет, причем израсходовало самым неразумным образом: около половины добываемой нефти тратится на производство моторного топлива (~1/3 его тратится в США); из них 1/3 (в основном тяжелые фракции – мазут) – на отопление (также не самое разумное использование) и лишь ~10% – на химический синтез. В ближайшие годы ожидается дальнейший рост переработки нефти на моторное топливо и сокращение использования тонкого мазута.

До сих пор на первом месте в мире стоят запасы нефти на Ближнем Востоке. Далее со значительным отрывом идут Россия, Венесуэла и Мексика. Разведанные запасы нефти (2003 г.) в Саудовской Аравии составляют 36 млрд т, в России – 22.0, в Ираке – 15.2, в Кувейте – 13.3, в Объединенных Арабских Эмиратах – 13, в Иране – 12.1, в Венесуэле – 11.2, в Мексике – 3.6 млрд т.

В табл. 10.3 приведены цифры объемов добычи нефти в 17 крупнейших нефтедобывающих странах. Небольшое снижение добычи в 1998–2000 гг. сменилось ее повышением. Чемпионом по добыче нефти является Саудовская Аравия. Экспортерами нефти стали Норвегия и Великобритания, добывающие ее с шельфа Северного моря, однако в Великобритании добыча нефти стала падать. Если добыча не будет сильно расти, то прогноз об исчерпании нефти на Земле будет отодвинут с 2020–2030 гг. на 2040 г. Это сильно зависит от политической обстановки в мире. В Ираке после войны 2003–2004 гг. добыча нефти сильно упала.

Основная часть нефти идет на получение моторного топлива: бензина, дизельного и реактивного топлива. По переработке нефти на моторное топливо на абсолютно первом месте стоят США – ~800 млн т/год, затем идет Западная Европа – ~700 млн т. Около 60% нефти США и 75% нефти Японии поставляется из стран ОПЕК (Организация стран – экспортеров нефти). В самой Саудовской Аравии перерабатывается только 82 млн т/год, остальная нефть экспортируется.

Таблица 10.3. Добыча нефти в крупнейших нефтедобывающих странах и в мире (млн т)

Страна	1997 г.	1999 г.	2003 г. <sup>1)</sup>
Саудовская Аравия	401	370	419
Россия	305	304	421
США	320	297	284
Мексика	150	146	167
Иран	180	173	185
Китай	158	159	170
Норвегия	156	147	151
Ирак	57	132	63 <sup>2)</sup>
Канада	96	92	110
Великобритания	126	138	104
ОАЭ	130	128	111
Нигерия	113	98	105
Кувейт	91	81	92
Бразилия	50	63	76
Ливия	70	66	76
Индонезия	68	64	62
Венесуэла	158	138	151 <sup>2)</sup>
Всего в мире	3248	3215	3557

<sup>1)</sup> Предварительные данные.<sup>2)</sup> Конец 2002 г.

В России главным районом добычи нефти является Тюменская область, там добывают примерно половину всей российской нефти. Далее идут Татарстан, Башкортостан, Томская область, Республика Коми. В СССР максимальная добыча нефти – в 1988 г. – составляла 628 млн т (в том числе в России – 555 млн т). Нефть в основном экспортировали в сыром виде, без переработки. В последующие годы добыча нефти в России сильно снизилась – до ~300 млн т/год (рис. 10.1). Причинами снижения добычи являются как истощение старых запасов, так и изношенность оборудования и отсутствие геологических разработок. В 1998 г. началось повышение уровня добычи нефти, в 2002 г. было добыто 420 млн т/год. По мнению геологов, наиболее перспективные (с точки зрения разведки нефти) районы около так называемых геосинклиналей (изгибы пластов) уже изучены и «новой Тюмени» не будет. Есть некоторые надежды на нефть Восточной Сибири и Тимано-Печерского района. Следует также отметить низкий уровень переработки нефти в России – всего 168 млн т/год, причем это относится к первичной переработке. Около 50% российской нефти идет на экспорт.

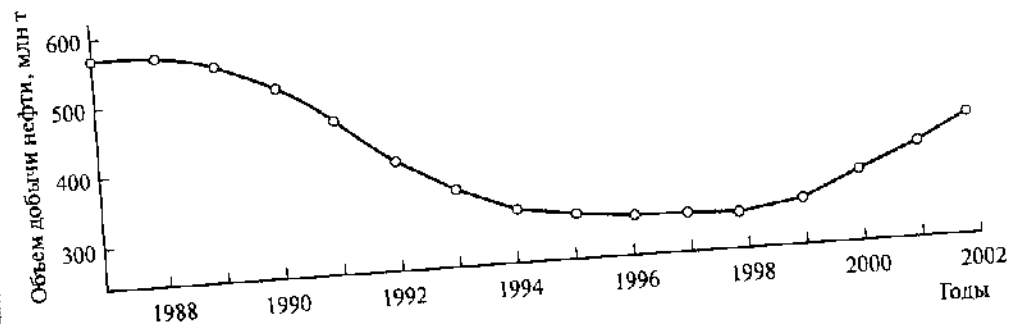


Рис. 10.1. Добыча нефти в России с 1987 по 2002 г.

**Состав нефти.** Нефть состоит из углеводородов различных типов (~90% по массе). В нее входят также небольшие количества (4–5%) гетероорганических соединений (содержащих S, O, N) и металлы (V и Ni), минеральные соли, вода (от следовых количеств до 10%), механические примеси. Элементный состав нефти: C – 82–87%, H – 11–14,5%, S – 0,01–8%, N – 0,001–1,8%, O – 0,05–1,2%, V –  $10^{-5}$ – $10^{-2}\%$ , Ni –  $10^{-4}$ – $10^{-3}\%$ , Cl –  $0$ – $2 \cdot 10^{-2}\%$ .

Вместе с нефтью извлекают также значительное количество попутного газа, состоящего на 80–90% из метана, а также из этана, пропана и бутана. Фракцию  $C_3$ – $C_4$  (сжиженные газы, LPG (liquid paraffin gases) используют в виде моторного топлива, подвергают пиролизу или риформингу. На одну тонну нефти приходится 30–300 м<sup>3</sup> попутных газов.

Состав нефтей сильно зависит от месторождения. Среди углеводородов нефти преобладают парафиновые (обычно 30–35%, реже – до 50% по объему) и нафтеновые – насыщенные циклические  $C_5$ – $C_6$  (25–75%), реже – ароматические (10–20%) и смешанные углеводороды. Олефиновые и ациклические углеводороды в нефти отсутствуют. В низкокипящих фракциях содержатся циклические соединения с одной–тремя алкильными группами. В тяжелых высококипящих фракциях нефти – мазуте и гудроне – присутствуют в основном полициклические структуры, имеющие как ароматические, так и насыщенные циклы. Нефти асфальтенового ряда содержат высокомолекулярные вещества, которые можно разделить с помощью растворителей на растворимую часть – смолы – и нерастворимую часть – асфальтены. Асфальтены представляют собой сложные композиции высококонденсированных, как правило ароматических, веществ с молекулярной массой  $10^2$ – $10^5$ .

При проведении каталитической нефтепереработки важными и мешающими примесями являются соединения серы. Их содержание во фракциях

нефти растет с ростом молекулярной массы. В низкокипящих фракциях сера находится в виде тиофенов, тиофанов, моно- и дисульфидов, меркаптанов,  $H_2S$ , в высококипящих фракциях – в виде бензо- и дибензотиофенов.

Азот содержится в нефти в виде производных пиридина, хинолина, пиррола, индола, карбазола, а также порфиринов. В порфирины могут быть включены и металлы V, Ni, Fe и др. Кислород присутствует в легких и средних фракциях нефти в виде карбоновых кислот и фенолов.

**Фракции нефти.** При первичной нефтепереработке сырую нефть перегоняют при атмосферном давлении и разделяют на фракции с разной температурой кипения. Тяжелую фракцию нефти с температурой кипения выше  $350^\circ C$  часто подвергают дополнительной вакуумной дистилляции при давлении 10–15 кПа. Тяжелые газойли можно перерабатывать с помощью каталитического крекинга или гидрокрекинга. Типичные фракционный состав и применение фракций приведены в табл. 10.4. Как видно из таблицы, количественный состав фракций варьирует в широких пределах. Основное применение фракций – получение моторного топлива. Для получения бензина главным источником сырья является вакуумный газойль, для

Таблица 10.4. Фракционный состав нефти

Фракция	Состав углеводородов	Выход в расчете на сырую нефть, %	Интервал температур кипения, $^\circ C$	Применение
Попутные газы	$C_1-C_4$	1.5	До комнатной температуры	Топливо. Сырье для получения $C_2H_4$ из $C_2H_6$ , $C_3-C_4$ – моторное топливо и бытовой газ
Прямогонный бензин	$C_4-C_6$	6.4	30–80	Компонент бензина. Сырье для изомеризации
Легкий дистиллят	$C_6-C_9$	8.8	80–150	Компонент бензина. Сырье для риформинга
Тяжелый бензин (керосин)	$C_9-C_{15}$	10.7	120–200	Реактивное топливо, керосин. Сырье для риформинга
Легкий газойль	$C_{15}-C_{20}$	20.0	200–310	Компонент реактивного или дизельного топлива. Котельное топливо
Тяжелый дистиллят (вакуумный газойль)	$C_{20}-C_{30}$	21.0	300–500	Сырье для каталитического крекинга и гидрокрекинга, для получения нефтяных масел. Котельное топливо
Мазут (остаток атмосферной перегонки)	$C_{30}-C_{250}$	до 47	>350	Котельное топливо. Сырье для вакуумной перегонки, гидрокрекинга, каталитического крекинга, производства кокса
Гудрон	$>C_{250}$	13	>560	Сырье для дорожных и строительных битумов, производства кокса. Котельное топливо

получения дизельного топлива – легкий газойль, для получения реактивного топлива – керосин.

**Бензин.** Бензин представляет смеси углеводородов, кипящие в интервале  $30-200^\circ C$ . Бензин получают смешением компонентов переработки нефти: прямогонного бензина, а также крекинга, риформинга, гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования. Бензин применяют в качестве моторного топлива в двигателях внутреннего сгорания с принудительным воспламенением (от искры в карбюраторных двигателях). Основными эксплуатационными свойствами бензина являются испаряемость, горючесть, воспламеняемость.

Испаряемость бензина характеризуется фракционным составом и температурами испарения. Большое содержание низкокипящих фракций облегчает пуск двигателя, но вызывает излишнее испарение и образование паровых пузырьков, мешающих работе двигателя в летнее время года. Преобладание высококипящих фракций приводит к увеличению вязкости. Это препятствует использованию бензина в летнее время года; часть бензина не испаряется и попадает в двигатель в виде жидких капель, что снижает экономичность двигателей. Иногда различают летние и зимние бензины, отличающиеся друг от друга температурой кипения. К зимним бензинам близки авиационные бензины для поршневых двигателей самолетов.

Скорость распространения пламени при нормальном сгорании бензина в двигателе от 15 до 60 м/с. Распространяющийся от искры фронт пламени может сжать оставшуюся невоспламененной часть смеси до такой степени, что произойдет детонация – взрывной распад с самовоспламенением. Образующиеся при сгорании пероксиды стимулируют детонацию. Скорость распространения пламени в этом случае достигает 2000–2500 м/с, в результате чего двигатель перегревается, снижается его мощность и он быстро изнашивается.

Показатель, характеризующий антидетонационную стойкость бензина, называют *октановым числом* (о.ч.). Его определяют путем сравнения детонационных характеристик топлива и смесей изооктана (2,2,4-триметилпентана), октановое число которого условно принято за 100, и *n*-гептана, октановое число которого принято за 0. Различают *исследовательское октановое число* (и.о.ч., или RON) и *моторное октановое число* (м.о.ч., или MON). Первое определяют на стандартном одноцилиндровом двигателе с переменной степенью сжатия по началу детонации. Второе устанавливают в более жестких условиях эксплуатации, например при высокой скорости и большей нагрузке на двигатель. Эти показатели обычно различаются на несколько единиц. Как правило, и.о.ч. несколько выше, чем м.о.ч.

Октановые числа бензина являются очень важной характеристикой, определяющей структуру всей мировой нефтепереработки. Для нормальной работы двигателя необходимо, чтобы м.о.ч. было выше 80. Прямогонный бензин имеет о.ч. 41–58, бензин термического крекинга – 65–75, бензин ка-

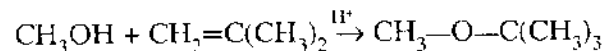
талитического крекинга – 75–85, бензин риформинга – 85 и выше. При смешении бензинов стремятся получить более высокое о.ч., которое не является аддитивной функцией о.ч. компонентов.

Разветвленные углеводороды имеют более высокое о.ч., чем линейные с той же молекулярной массой. Так, для пентана и.о.ч. равно 62, а для 2-метилбутана – 92. Наивысшее о.ч. наблюдается у углеводородов с боковыми группами в центре молекулы. Октановое число у олефинов выше, чем у соответствующих алканов. Высокие октановые числа имеют спирты: для метанола м.о.ч. равно 106, для этанола – 99, для изопропанола – 90.

Наиболее высокие октановые числа характерны для ароматических углеводородов: у бензола о.ч. больше 100, у толуола – 120. Необходимо отметить резкую неаддитивность октанового числа при смешении углеводородов. Каталитический риформинг, дающий максимальное количество ароматических углеводородов с высокими октановыми числами, в послевоенное время стал основным методом получения высокооктанового бензина. Кроме того, ароматические соединения являются также ценным сырьем для нефтехимической промышленности. Однако в конце XX в. было признано, что бензол и более тяжелые ароматические соединения представляют собой канцерогены, опасные для жизни человека. Поэтому сейчас повсеместно принимаются постановления на правительственном уровне (см., например, закон о чистом воздухе в США) о необходимости ужесточения содержания бензола (как наиболее летучего соединения) с 5–6% в бензинах риформинга в 2000 г. до менее чем 1% в 2005 г., а ароматических углеводородов в целом с 40–50 до 25%. Предусматривается поэтапное сокращение норм на содержание бензола, летучих олефинов (они также токсичны) и тяжелых ароматических углеводородов. При невыполнении норм будут применяться все более жесткие штрафные санкции. Уже в 2010 г. штрафы за невыполнение закона могут составить 10% валового дохода США.

Для повышения октановых чисел в бензин вводят различные антидетонационные добавки. Первым из антидетонаторов был тетраэтилсвинец (ТЭС)  $Pb(C_2H_5)_4$ , применявшийся в составе этиловой жидкости (ТЭС +  $C_2H_4Cl_2$  +  $C_2H_4Br_2$ ). Содержание ТЭС в автомобильных бензинах составляло 0,08%, а в авиационных – 0,3%. Однако ТЭС отравляет катализаторы обезвреживания выхлопных газов (см. разд. 8.11). Кроме того, свинец очень вреден для человека. Он отлагается в костях и вызывает необратимое ухудшение здоровья. (Одна из версий гибели Римской империи заключается в том, что ее жители пользовались свинцовым водопроводом. Отложение свинца вызвало у людей апатию, безразличие ко всему на свете, и империю завоевали варвары.) Поэтому применение ТЭС повсеместно запрещено еще в 1993 г. В России ТЭС до сих пор используют в ряде регионов как антидетонатор и даже импортируют.

Высокооктановым компонентом товарных бензинов, получившим большое распространение в 1980–1990-х годах, является метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ). Собственное октановое число этого эфира – 118. Этот эфир получают из изобутилена и метанола на кислотных катализаторах



в количествах более 20 млн т/год, причем раньше 70% МТБЭ производили в США. В 2000 г. неожиданно появилось сообщение, что МТБЭ из хранилищ топлива якобы попадает в водоносные пласты, что ухудшает качество питьевой воды. Вспомнили и о других его токсических свойствах. Несмотря на то, что окончательный вердикт о токсичности МТБЭ пока не вынесен, применение его было запрещено в Калифорнии, а затем и в некоторых других штатах США. Одновременно появились сообщения о желательности введения этанола в бензин. Есть подозрение, что сельскохозяйственные фирмы США, производящие этанол, и явились инициаторами запрета присутствия МТБЭ в бензине.

Для повышения антидетонационных свойств бензина в него добавляют метанол и этанол. Считается, что с точки зрения антидетонационных свойств и токсичности выхлопных газов нужно добавлять в бензин оксигенаты (кислородсодержащие органические соединения) так, чтобы количество атомов O в топливе равнялось 2%. Основным методом получения малотоксичного бензина с высоким октановым числом являются процессы алкилирования (см. разд. 10.5) и изомеризации (разд. 10.4).

**Дизельные и реактивные топлива.** Дизельное топливо представляет смесь углеводородов состава  $C_{13}$ – $C_{25}$  с температурой кипения 180–360 °С. Его получают при атмосферной или вакуумной перегонке нефти с последующей гидроочисткой и депарафинизацией. Иногда в дизельное топливо добавляют также продукты каталитического крекинга. Дизельное топливо применяют в дизельных двигателях, в которых воспламенение происходит при сжатии смеси, а также в газотурбинных установках. В последнее время в автомобильной промышленности удельный вес дизельных двигателей по сравнению с карбюраторными увеличивается, в том числе для легковых автомобилей, особенно в Западной Европе. Это объясняется большей экономичностью дизельных двигателей, позволяющей снизить удельный расход топлива на 25–30%. Предполагается, что количество дизельных двигателей в легковых автомобилях поднимется от 19% в 2000 г. до 28% в 2015 г. (от общего числа двигателей). Недостатком дизельного топлива по сравнению с бензином является повышенное содержание серы.

Воспламеняемость и сгорание топлив в дизельных двигателях характеризуется *цетановым числом* (ц.ч.). Оно численно равно содержанию цета-

на  $C_{16}H_{34}$  (в % (об.)), ц.ч. которого принимается за 100, в смеси с  $\alpha$ -метилнафталином (ц.ч. 0). Легче всего воспламеняются нормальные алканы (ц.ч. 56–103) и олефины (40–90), труднее всего – ароматические углеводороды (5–30). Оптимальную работу двигателей обеспечивают топлива с ц.ч. 45–60. С ростом молекулярной массы углеводорода цетановое число возрастает. При ц.ч. < 45 резко возрастают задержка воспламенения (время между началом впрыска и воспламенением топлива) и скорость нарастания давления в камере сгорания, усиливается износ. При ц.ч. > 60 снижается полнота сгорания топлива, возрастает дымность выхлопных газов, повышается расход топлива. К 2005 г. по нормам в США планируется повысить ц.ч. от 45–50 до 51, а содержание серы в дизельном топливе – снизить до  $10\text{--}50\text{ мгл}^{-1}$ .

Важной характеристикой дизельных топлив являются также температуры застывания: летнее топливо применяется при температуре воздуха  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выше, зимнее топливо – при температуре воздуха  $-20\text{--}-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Эксплуатационные свойства дизельных топлив повышают за счет введения присадок. Например, присадка  $0.25\text{--}2.0\%$  метилнитрата повышает ц.ч. на 8–12, а присадка  $0.01\text{--}2.0\%$  полиметилметакрилата понижает температуру застывания топлив.

Реактивное топливо состоит из изопарафиновых и нафтеновых углеводородов  $C_7\text{--}C_{15}$  (т. кип.  $60\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) для дозвуковых реактивных двигателей и  $C_{15}\text{--}C_{20}$  (т. кип.  $200\text{--}310\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) для сверхзвуковых двигателей. Его получают из керосиновых и газойлевых фракций (см. табл. 10.4) путем вторичных процессов их переработки (гидрокрекинг, гидрооблагораживание, термический и каталитический крекинг). В зависимости от цели (дизельное или реактивное топливо) в процессе перегонки отбирают разные фракции. В реактивные топлива также вводят присадки для улучшения их качества (антиокислительные, антикоррозионные, противоизносные и др.).

**Общая структура нефтепереработки.** На рис. 10.2 показана общая схема процессов вторичной переработки нефти. Она включает каталитический крекинг, риформинг, гидроочистку, изомеризацию, алкилирование, гидрокрекинг, гидродесульфуризацию, гидродепарафинизацию, деасфальтизацию, селективную очистку масел. Соотношение между разными процессами постоянно изменяется в связи с изменением цен на нефть и нефтепродукты, с появлением новых требований к нефтепродуктам, с разработкой новых технологий и катализаторов, с новыми экологическими требованиями. В регионах с неглубокой переработкой нефти и высоким потреблением топливного мазута преобладают каталитический риформинг, изомеризация бензинов, гидроочистка дизельных и реактивных топлив, гидроочистка мазута для получения товарных топлив. В регионах с глубокой пе-

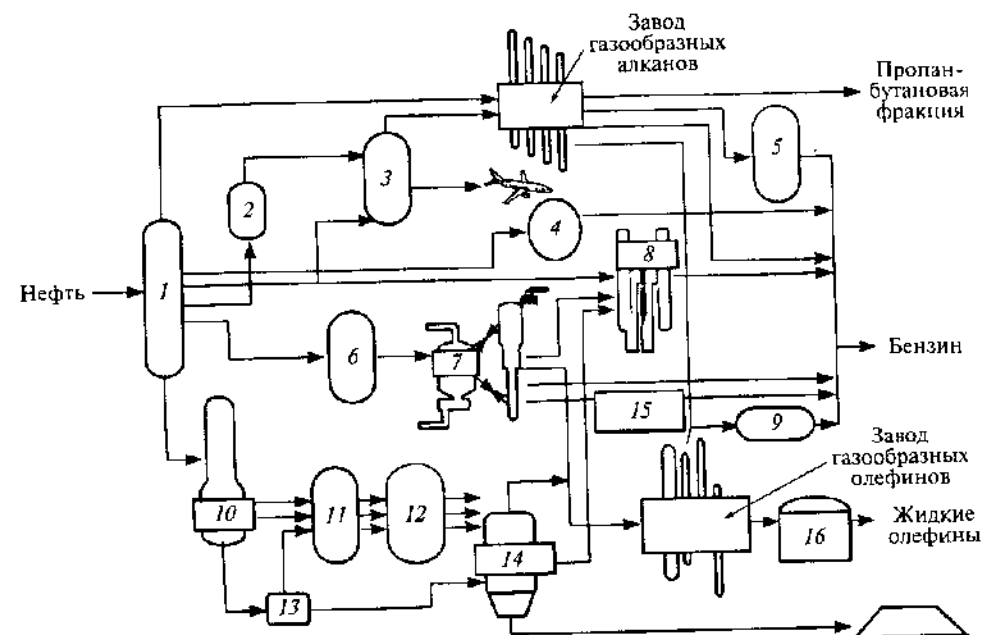


Рис. 10.2. Общая схема процессов нефтепереработки

1 – первоначальная перегонка сырья, 2 – гидродепарафинизация, 3 – каталитическая гидродесульфуризация, 4 – риформинг, 5 – изомеризация, 6 – гидроочистка каталитического сырья, 7 – каталитический крекинг в кипящем слое, 8 – гидрокрекинг, 9 – алкилирование, 10 – вакуумная дистилляция, 11 – экстракция фурфуrolа, 12 – гидродепарафинизация масел, 13 – деасфальтизация, 14 – коксование, 15 – гидродесульфуризация тяжелого газойля, 16 – очистка олефинов

реработкой нефти и низким потреблением мазута главными процессами являются деструктивная переработка (крекинг и гидрокрекинг) сырья, облагораживание нефтепродуктов (риформинг, гидроочистка), облагораживание мазута. В некоторых из этих регионов параллельно с переработкой нефти действуют предприятия нефтехимического синтеза. В этом случае процессы пиролиза и каталитического риформинга направлены на получение максимального выхода низших олефинов и ароматических углеводородов.

Важной характеристикой является глубина переработки нефти, которая определяется либо выходом [в расчете на сырую нефть, % (мас.)] светлых нефтепродуктов или только моторных топлив, либо, наоборот, выходом остаточного котельного топлива – мазута. Увеличение глубины переработки достигают с помощью различных каталитических процессов. В США глубина переработки выше, чем в других странах.

Общий объем производства моторных топлив в мире в 1998 г. составлял 51% от первичной переработки нефти. В 2015 г., по прогнозу, он возрастет до 56%. В США объем производства моторных топлив составляет 72% от объема первичной переработки, в Западной Европе и в России – 43–44%. Структура общего объема моторных топлив разная: в США производство бензинов вдвое превышает производство дизельных топлив, в Западной Европе и России больше производится дизельных топлив.

Различается и соотношение мощностей каталитических процессов. В США в составе бензинов фракции каталитического крекинга составляют 36%, фракции каталитического риформинга – 34%, алкилаты – 11,2%, изомеризаты – 3,6%, оксигенаты – 3,1%, продукты гидрокрекинга – 3,1%. В России на первом месте стоит риформинг – 54%; крекинг составляет 20%, изомеризация – 1,5%, алкилирование – 0,3%. В Западной Европе структура ближе к российской (риформинг на первом месте – 15,5%, крекинг – на втором – 14%).

В 2008 г., согласно нормам, принятым в США и Европе, должен производиться новый бензин с пониженным содержанием олефинов, бензола и других ароматических углеводородов и серы. Для этого нужно будет построить новые мощности по изомеризации, алкилированию, синтезу оксигенатов и в соответствии с расчетом потребуются капиталовложения значительно более 100 млрд дол., что дорого даже для такой богатой страны, как США. Большие трудности возникнут при модернизации существующих установок риформинга, который является основным источником водорода для процессов гидродесульфуризации. Поэтому усилия ученых и фирм направлены на создание новых катализаторов риформинга, способных сократить до минимума содержание бензола. Той же цели предполагается достичь и за счет уменьшения доли каталитического крекинга. Сырьем для процессов алкилирования в этом случае становится «жирный» газ глубокого каталитического крекинга – новой модификации данного процесса – с ростом выхода до 35%. Получение дизельного топлива с новыми показателями возможно с помощью процессов глубокой гидроочистки или гидрокрекинга.

Для достижения новых показателей бензина и дизельного топлива необходимо также изменить соотношение между различными каталитическими процессами. По расчетам М.И. Левинбука, необходимо на 50% российских нефтеперерабатывающих заводов построить установки каталитического крекинга, на 75% – установки алкилирования, на 92% – изомеризации, на 88% – установки для получения оксигенатов, на 34% заводов – установки для гидроочистки сырья крекинга. Для этого потребуются инвестиции минимум 5–6 млрд дол. США.

## 10.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ

Важнейшим процессом нефтепереработки является каталитический крекинг. Крекинг углеводородов – наиболее многотоннажный промышленный каталитический процесс. С помощью крекинга из нефти получается жидкое моторное топливо: бензин, дизельное и реактивное топливо. В настоящее время в США ~50% нефти перерабатывается на установках каталитического крекинга.

В 1920-х годах в качестве катализатора крекинга применяли суспензию  $AlCl_3$  в жидких углеводородах. В 1936 г. в США был запущен первый завод каталитического крекинга на основе предложения Э. Гудри использовать природные глины (монтмориллонит) как катализаторы крекинга. В 1943 г. фирма «Стандард Ойл» (ныне «Экссон-Мобил») ввела в действие производство ТСС (thermofor catalytic cracking) на основе шарикового алюмосиликатного катализатора. В 1949 г. появились первые установки с кипящим слоем микросферического катализатора. Эти установки – процесс FCC (fluid catalytic cracking) – стали главными после перехода промышленности крекинга в 1980-х годах на новое сырье – вакуумный газойль, вместо фракций дизельного топлива.

В 1960-х годах были внедрены цеолитсодержащие катализаторы крекинга. Суммарная мощность установок каталитического крекинга превышает сегодня 650 млн т/год, в том числе в США – 265 млн т/год, а единичная мощность – в некоторых установках FCC – более 5 млн т/год. В России суммарная мощность установок каталитического крекинга равна 17 млн т/год. Общий объем производства катализаторов крекинга на всех катализаторных фабриках мира составляет ~450 тыс. т/год.

**Технология.** Схема промышленной установки приведена на рис.10.3. Шариковые катализаторы применяют в установках в восходящем потоке. Подогретое в трубчатой печи нефтяное сырье подают в узел захвата, где оно тонко распыляется и смешивается с регенерированным катализатором. Сырье (первичные продукты перегонки нефти – газойль) вместе с катализатором перемещается снизу вверх при линейных скоростях потока 10–12 м/с. Высота реактора, который представляет стальную футерованную трубу, обеспечивающая необходимое время контакта сырья с катализатором, обычно составляет 20–35 м. Поток сырья с катализатором движется в режиме, близком к режиму идеального вытеснения. Температура процесса 470–570 °С, типичные времена контакта – от 2 до 10 с. При этом на катализаторе образуется кокс [1–2% (мас.)]. В настоящее время шариковые цеолитсодержащие катализаторы используют лишь на небольшом количестве заводов. В основном в процессе FCC применяют микросферические цеолитсодержащие катализаторы (см. разд. 6.4).



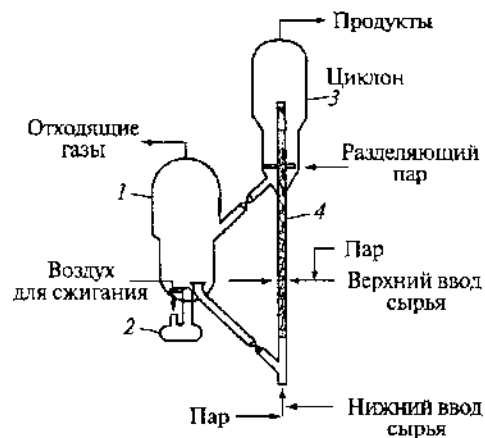


Рис. 10.3. Схема промышленной установки каталитического крекинга в кипящем слое катализатора

1 - регенератор катализатора, 2 - подогреватель воздуха, 3 - циклон, 4 - лифт-реактор

Пары продуктов крекинга и непревращенное сырье после отделения катализатора в циклонах (сепараторах) разделяют в ректификационной колонне, из которой в систему возвращается шлам - смесь тяжелых фракций с катализатором. Отработанный катализатор с потоком воздуха поступает в отпарную секцию, где с поверхности катализатора отдувают десорбированные и увлеченные потоком углеводороды. Обработанный паром катализатор с потоком воздуха поступает в регенератор, где при 670–770 °С производится выжигание кокса в кипящем слое. Время регенерации - от 5 до 15 мин. Регенерированный катализатор снова поступает на смешение с сырьем и таким образом цикл замыкается.

Сырьем для каталитического крекинга являются бензиновые фракции нефти, выкипающие при температуре выше 300 °С. Для получения автомобильного бензина обычно применяют фракции 85–180 °С. Выход и качество бензина зависят от состава сырья, используемого катализатора и режима процесса. Продукты каталитического крекинга разделяют перегонкой на следующие фракции:

1.  $C_4$  и более легкие углеводороды (пропан-бутановая фракция); углеводороды этой фракции можно использовать как моторное топливо, как бытовой газ и в качестве сырья для алкилирования.

2. Легкий крекинг-бензин (т. кип. 18–93 °С); используют как компонент бензина; с помощью этерификации метанолом октановое число (и.о.ч. - см. разд. 10.1) такого бензина можно поднять с 95 до 102.

3. Промежуточный крекинг-бензин (т. кип. 93–165 °С); в целях понижения содержания диолефинов в этой фракции ее необходимо подвергнуть

мягкому гидрированию, так как диолефины могут образовывать смолообразные вещества. При этом важно избежать гидрирования моноолефинов, так как иначе октановое число фракции снизится. В целом, октановое число у этой фракции ниже, чем у легкого бензина, и поэтому для улучшения октанового числа ее подвергают каталитическому риформингу (см. разд. 10.3). Легкий и промежуточный крекинг-бензины могут выделяться также в виде одной фракции.

4. Тяжелый крекинг-бензин (т. кип. 150–235 °С); из этой фракции можно экстрагировать ароматические углеводороды, а также алканы, которые можно использовать как топливо для реактивных двигателей. Углеводороды этой фракции подвергают гидроочистке для снижения содержания серы в товарном бензине. Снижение содержания серы является в настоящее время основной проблемой в получении бензинов. Другая проблема - как переработать высокоароматическое сырье.

5. Фракция с т. кип. выше 235 °С; в ней содержится большое количество ароматических и серосодержащих углеводородов. Ее можно подвергнуть гидрообессериванию и деароматизации, а затем использовать в качестве дизельного топлива.

**Требования к катализатору.** На основании изложенной технологии катализатор крекинга должен отвечать ряду требований:

1) обладать высокой активностью и селективностью, т.е. должен обеспечивать значительную степень превращения сырья в высокооктановый бензин;

2) должен иметь низкую скорость дезактивации и обладать способностью к полной регенерации без потери активности;

3) сохранять стабильность при высокотемпературной регенерации. Кроме того, катализатор не должен образовывать слишком много кокса. Для крекинга в кипящем слое важна также механическая прочность на истирание;

4) катализатор должен быть устойчив к отравлению ядами.

Кроме органических соединений азота и серы, содержащихся в нефтях и отравляющих катализатор, в нефтях некоторых месторождений содержатся также металлоорганические соединения Ni, Fe и V, которые отлагаются на поверхности катализатора, отравляют основную реакцию крекинга и способствуют образованию газа и кокса. При регенерации эти металлы катализируют реакцию сгорания кокса до  $CO_2$ , а не до CO, что приводит к нежелательным тепловым эффектам. При значительном содержании металлов в сырье приходится подвергать его специальной гидродеметаллизации на катализаторах гидроочистки. В новых установках каталитического крекинга большое внимание уделяется как тщательной очистке сырья от серо- и азотсодержащих соединений и металлов, так и удалению  $SO_2$ ,  $NO_x$ , CO из газов регенерации.

Цеолитсодержащие катализаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с аморфными алюмосиликатами:

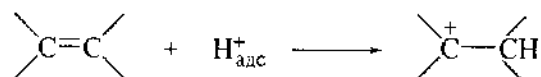
- 1) цеолиты отличаются более высокой активностью;
- 2) они обладают исключительно высокой селективностью: при одинаковой степени превращения бензины, полученные на цеолитных катализаторах, отличаются более высоким содержанием олефинов и ароматических углеводородов;
- 3) степень превращения на цеолитах за один проход при том же времени контакта выше, а превращение не сопровождается глубоким крекингом (с образованием газа и кокса);
- 4) стабильность цеолитов выше; цеолитсодержащие катализаторы менее чувствительны к примесям металлов.

Приготовление цеолитных катализаторов описано в разд. 6.4.

**Механизм.** Некаталитический (термический) крекинг углеводородов протекает по свободнорадикальному цепному механизму. Как в классических цепных реакциях (см. разд. 4.6), в нем можно выделить стадию иницирования – отрыв атома водорода, продолжение цепи – разрыв связи C—C в молекуле углеводорода – и обрыв цепи – диспропорционирование радикала.

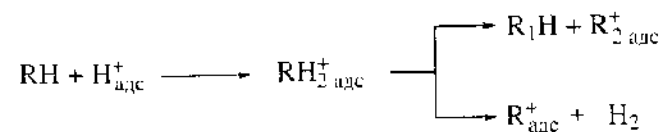
Каталитический крекинг протекает по ионному механизму. В основе его лежит представление о карбокатионах: карбониевых и карбениевых ионах. «Классические» карбониевые ионы (или ионы карбеня) представляют собой производные  $\text{CH}_3^+$  и характеризуются малой степенью взаимодействия между карбокатионным центром и структурными фрагментами в  $\beta$ - или более отдаленных положениях:  $\text{CH}_3\text{—C}^+\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ . «Неклассические» карбониевые ионы являются производными  $\text{CH}_5^+$ . Длительное время термин «карбониевые ионы» использовали также для обозначения всех карбокатионов. Сейчас говорят отдельно о ионах карбония и карбеня.

Обычно считают, что в превращениях углеводородов, катализируемых твердыми кислотами, адсорбированные ионы алкилкарбеня и алкилкарбония являются короткоживущими промежуточными соединениями. Например, превращения олефинов включают карбениевый ион, который образуется за счет присоединения протона к олефину.



Последующие реакции карбениевых ионов объясняют селективность и состав продуктов многих кислотных реакций олефинов.

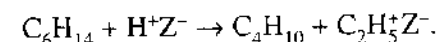
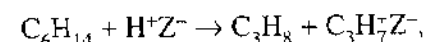
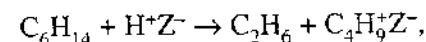
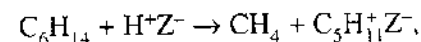
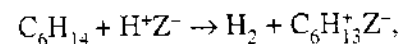
Аналогичным образом предполагают, что прямое протонирование алканов  $\text{RH}$  приводит к образованию адсорбированных ионов карбония, которые принимают участие в реакциях крекинга и дегидрирования.



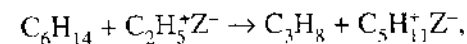
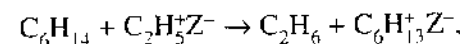
Эти активные промежуточные соединения объясняют состав продуктов каталитического крекинга алканов.

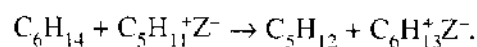
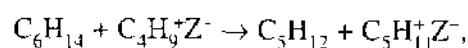
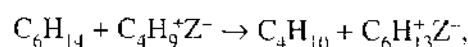
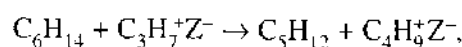
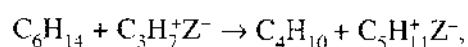
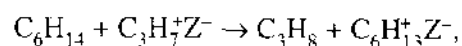
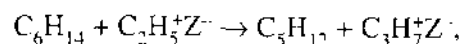
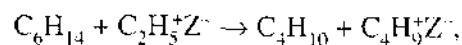
Для описания механизма каталитического крекинга большинство исследователей считает, что основными промежуточными продуктами являются ионы карбеня, которые образуются на кислотных центрах Брэнстеда. Ионы карбеня участвуют в реакциях двух типов: диспропорционирование, которое включает реакции молекулы с ионом на поверхности, и разложение, которое представляет реакции с отщеплением молекулы алкана или олефина из иона карбеня. Общее число реакций с участием разных углеводородов очень велико. Рассмотрим для конкретности представления о механизме каталитического крекинга, развиваемые Б. Войцеховским.

По его мнению, каталитический крекинг, как и термический, можно уподобить цепной реакции. Иницированием является взаимодействие углеводорода с поверхностным центром Брэнстеда  $\text{H}^+\text{Z}^-$ . При иницировании крекинга углеводорода (на примере 2-метилпентана) протекают следующие возможные реакции:

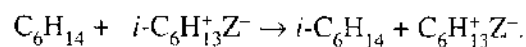


Образованные таким образом ионы карбеня подвергаются диспропорционированию при взаимодействии с любой газовой молекулой или подвергаются олигомеризации с олефином. В начале процесса, когда олефинов еще мало, протекают реакции диспропорционирования (продолжение цепи):

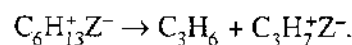




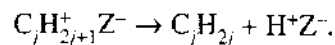
Возможна также изомеризация первичного иона карбеня, протекающая путем гидридного переноса к изомеризованному исходному иону.



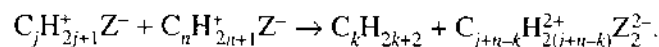
Реакцией переноса цепи является  $\beta$ -крекинг (расщепление по  $\beta$ -C—C-связи), при котором в газовую фазу выделяется олефин, а на поверхности образуется новый ион карбеня.



Для завершения цепной схемы можно написать стадию обрыва цепи — разложения иона карбеня на протон и олефин.



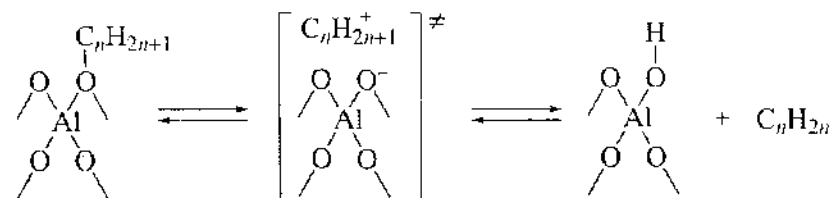
На выход продуктов влияют также посторонние реакции. При диспропорционировании двух соседних ионов карбеня образуются алкан и ион олефина.



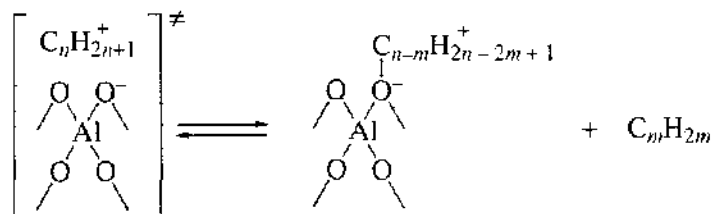
Ненасыщенный ион на поверхности может превращаться в кокс, циклические или ароматические углеводороды.

Кинетика каталитического крекинга, составленная на основании приведенной выше схемы, удовлетворительно описала ряд экспериментальных зависимостей.

ИК- и  $^{13}C$  ЯМР-спектры адсорбированных соединений в условиях крекинга и квантово-химические расчеты, проведенные в последнее время, показывают, что присоединение протона от активных центров Брэнстеда к C=C-связи приводит не к образованию ионов карбеня, а к ковалентным алкоксигруппам —O—R. Уравнения механизма Войцеховского нетрудно переписать с учетом образования не ионов, а алкоксигрупп. Например, их превращение в продукты крекинга происходит через ионы карбеня лишь в виде активированных комплексов. Тогда десорбция олефинов RH с поверхности происходит по такому механизму:



К крекингу олефинов ведет следующее превращение переходного состояния:



Аналогичным образом, в превращении алканов карбониевый ион не является реальным, достаточно долгоживущим промежуточным соединением, а переходное состояние подобно иону карбеня. Сродство к протону у алканов значительно ниже, чем у олефинов, и присоединение  $H^+$  к алкану маловероятно.

**Молекулярно-ситовое действие цеолитов в каталитическом крекинге.** Молекулярно-ситовой эффект по-разному влияет на молекулы разного размера. Подбором цеолита с разным размером пор можно направить процесс в нужную сторону.

Малые и однородные поры препятствуют доступу к внутренним активным центрам для больших молекул. Таким образом, уменьшаются скорость первичных реакций крекинга и общая скорость конверсии. Малые поры увеличивают доступ малых молекул к активным центрам и, следовательно, скорость вторичных реакций. Малые поры также препятствуют всем бимолекулярным реакциям, требующим наличия достаточно большого объема переходного иона карбеня. Размер пор обуславливает направ-

ление превращений: или диспропорционирование с участием большого иона карбения, или процессы разложения с участием протона. Возрастает и  $\beta$ -крекинг, потому что это мономолекулярный процесс. В результате растет соотношение алканы:олефины.

Длительный захват олефинов в порах цеолита ведет к повышенным коксообразованию и выходу ароматических углеводородов. В порах малого размера коксообразование понижено из-за уменьшения роли бимолекулярных реакций, в том числе диспропорционирования, ведущего к образованию кокса.

Поры большого размера позволяют проводить на внутренней поверхности большое количество разных превращений с уменьшенным вкладом вторичных реакций. При этом облегчается внутренняя диффузия, возрастает интервал размеров и конфигураций молекул продуктов. Разная скорость диффузии углеводородных молекул разного размера и формы также влияет на селективность крекинга.

Примером промышленного применения катализатора, высокоселективного к реагентам, является процесс селектоформинга фирмы «Мобил», представляющий собой модификацию гидрокрекинга. Реакцию проводят при 300–500 °С, давления 1.5–4 МПа и соотношении  $H_2$  : углеводороды = 2 : 4. Благодаря использованию в качестве катализатора узкопористого цеолита – эрионита (см. таблицу в разд. 6.4) – с добавкой Ni, разветвленные и циклические алканы и ароматические углеводороды в реакцию не вступают, реагируют только *n*-алканы. В продуктах преобладают низшие нормальные алканы, тогда как в обычном гидрокрекинге с использованием цеолита типа Y молекулярно-ситовые эффекты не наблюдаются.

### 10.3. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ

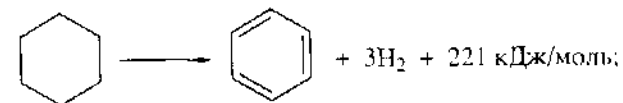
Уже длительное время каталитический риформинг является главным процессом, обеспечивающим высокое октановое число бензинов. В то же время роль каталитического крекинга в получении высокооктанового бензина в последнее время уменьшается. Кроме того, риформинг применяют как основной метод получения ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы) для нефтехимии. Ценным побочным продуктом является водород, применяющийся далее в гидроочистке и гидрокрекинге.

Ароматизация алканов была открыта в 1936 г. Б.Л. Молдавским и Н.Д. Камушером на катализаторе  $Cr_2O_3$  при 470 °С и Б.А. Казанским и А.Ф. Плате на Pt/C при 310 °С. Промышленный процесс риформинга возник в 1939 г. в США на катализаторе  $Cr_2O_3/Al_2O_3$ . В 1949 г. фирма UOP (США) под руководством В.П. Хэнзела создала вариант риформинга, на-

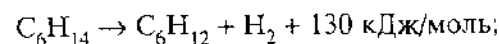
званный платформингом: при 450 °С и 5–6 МПа на катализаторе Pt/ $Al_2O_3$  или Pt/алюмосиликат. На этих катализаторах удалось получить бензин с октановым числом 100. Благодаря работам Хэнзела в конце 1950-х годов были созданы и биметаллические катализаторы риформинга.

Как указывалось в разд. 10.1, в настоящее время ароматические соединения и бензол официально признаны вредными канцерогенными веществами и были приняты решения о необходимости резкого снижения их содержания в бензине. Однако снижение доли бензина риформинга в общем бензиновом фонде, во-первых, очень дорого для общества в целом, а во-вторых, на нефтеперерабатывающих заводах риформинг является одним из основных источников водорода, крайне необходимого для процессов вторичной переработки. Поэтому полный отказ от риформинга, видимо, произойдет не скоро.

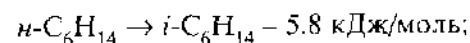
**Реакции, протекающие при риформинге.** Ниже приводятся типичные реакции, протекающие при каталитическом риформинге: дегидрирование нафтеновых углеводородов в ароматические



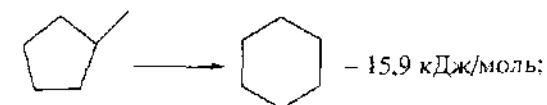
дегидрирование алканов в олефины



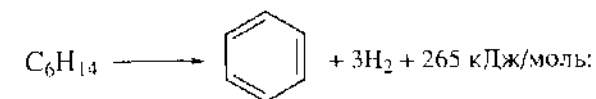
изомеризация *n*-алканов в изоалканы



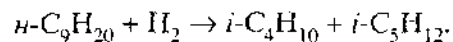
изомеризация пятичленных циклоалканов в производные циклогексана



дегидроциклизация алканов в ароматические углеводороды (ароматизация)



гидрокрекинг алканов



Путем соответствующего подбора условий и катализаторов можно направить риформинг в нужную сторону. Реакции дегидрирования протекают быстро, однако по условиям равновесия достигаемая концентрация олефинов довольно мала. Олефины образуются на промежуточной стадии изомеризации алканов. Хотя равновесие этой реакции не благоприятствует, однако благодаря расходованию образующихся в ней циклоалканов за счет их быстрого дегидрирования изомеризация алкилциклопентанов идет с большими скоростями. Комбинацию реакций дегидрирования и изомеризации называют дегидроизомеризацией. Дегидроизомеризация алкилциклопентанов является важной реакцией в процессе риформинга, так как содержание этих соединений довольно велико: отношение концентраций алкилциклопентанов и алкилциклогексанов в различных фракциях нефти лежит в интервале от 0.5 до 1.5. Как правило, при изомеризации  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  в изогексаны равновесие распределения диметилбутанов не достигается. Дегидроциклизация  $n$ -алканов возрастает с ростом молекулярной массы. При дегидроциклизации  $n$ -гексана в качестве промежуточных веществ образуются метилциклопентан и метилциклопентен.

**Технология.** В качестве сырья для получения риформированного высокооктанового бензина применяют фракции, выкипающие при 80–180 °С (см. табл. 10.4). Используют не только прямогонные бензины, но и бензины гидрокрекинга, каталитического крекинга, коксования. Для получения ароматических углеводородов применяют узкие бензиновые фракции: 62–85 °С – для производства бензола, 95–120 °С – толуола, 120–140 °С – ксилолов. Сырье подвергают гидроочистке на Al–Co–Mo- или Al–Ni–Mo-катализаторе. Гидроочищенное сырье смешивают с водородсодержащим газом и подогревают в теплообменнике.

На установках *риформинга со стационарным слоем катализатора* гидроочищенное сырье подвергают предварительной стабилизации и ректификации в специальной колонне. Фракция 80–180 °С в смеси с циркулирующим водородсодержащим газом поступает в три (иногда четыре) последовательных стальных реактора. Между реакторами смесь подогревается, потому что дегидрирование – сильноэндотермический процесс. Каждый реактор работает в режиме, близком к адиабатическому. На разных стадиях риформинга катализатор распределяют по различным реакторам неравномерно: в первом – наименьшее количество, в последнем – наибольшее. Жидкие продукты стабилизируют в специальной колонне, газообразные подают в компрессор для циркуляции водородсодержащего газа (рис. 10.4).

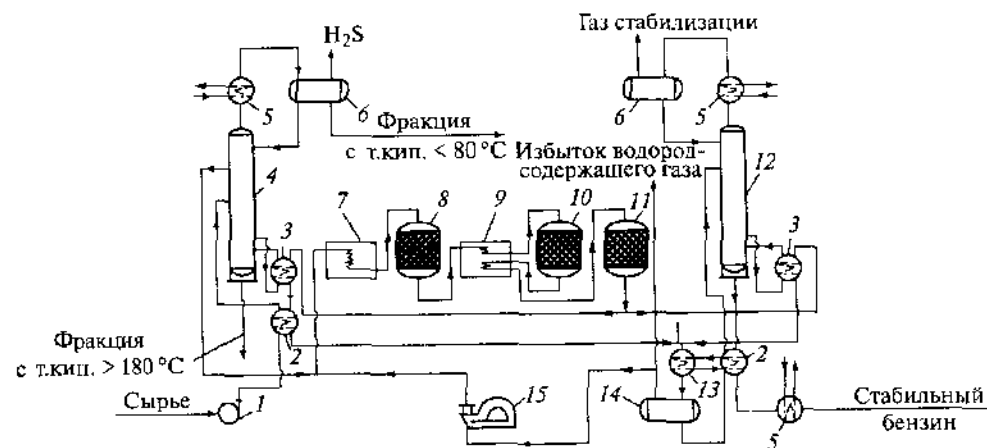


Рис. 10.4. Схема промышленной установки каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора

1 – сырьевой насос; 2 – теплообменник; 3 – ребойлеры; 4 – колонна для предварительной стабилизации и ректификации сырья; 5, 13 – холодильники; 6 – емкости для орошения колонны; 7 – печь для нагрева сырья и циркулирующего водородсодержащего газа; 8, 10, 11 – реакторы; 9 – печь для межреакторного нагрева газо-сырьевой смеси; 12 – колонна для стабилизации жидких продуктов; 14 – газосепаратор высокого давления; 15 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа

Типичные условия процесса: 490–530 °С, 2–3.5 МПа, объемная скорость подачи сырья 1.5–2.5 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение водород:сырье равно (5–10):1.

На установках *риформинга с движущимся слоем катализатора* три реактора, выполненные в виде единой конструкции, расположены один над другим. Катализатор из первого (верхнего) реактора перетекает под действием собственной массы во второй и из второго в третий, откуда подается в регенератор. Регенерированный катализатор вновь поступает в первый реактор. Благодаря непрерывному выводу катализатора из реакционной зоны активность его значительно выше, чем на установках риформинга со стационарным слоем катализатора. Типичные условия процесса: 490–540 °С, 0.7–1.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 2–3 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение водород:сырье равно (3–8):1. По мере дезактивации катализатор удаляется из реактора для регенерации. Среднее время нахождения катализатора в реакторе 60 сут.

Регенерация катализатора, при которой выжигается кокс, производится так, чтобы избежать перегрева катализатора, при 480–500 °С обычно в токе инертного газа с добавкой 1–2% O<sub>2</sub>.

**Катализаторы.** Катализаторами риформинга первого поколения были оксиды: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Лучшим из них был Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализаторы

показали высокую селективность по выходу ароматических углеводородов, но имели низкую активность и быстро дезактивировались.

Алюмоплатиновые катализаторы риформинга содержат от 0,36 до 0,62% Pt. С 1967 г. их стали заменять на биметаллические Pt—Re- и Pt—Ir-катализаторы, нанесенные на  $Al_2O_3$ , обладающий кислотными свойствами. Обе добавки значительно дороже платины, но, несмотря на это, их широко применяют в промышленности. В те годы появился термин «*реформинг*». В биметаллических Pt—Re-катализаторах содержится 0,3% Pt и 0,3% Re. Добавки Re и Ir гидрируют соединения, предшествующие образованию кокса на катализаторах. Для той же цели и для предотвращения блокировки коксом в качестве второго компонента применяют также добавки Ge, Sn и Pb. Кислотные свойства носителя  $\gamma-Al_2O_3$  усилены модифицированием: на стадии его приготовления вводят от 0,7 до 1,7% хлоридов или фторидов. Хлор и  $H_2O$  добавляют также в сырье риформинга. Некоторое количество Re не восстанавливается до металлического состояния и модифицирует носитель.

Биметаллические катализаторы риформинга в 3–4 раза активнее, чем Pt/ $Al_2O_3$ , при более низком давлении  $H_2$  и сохраняют активность значительно дольше.

Использование биметаллических катализаторов позволяет:

1) уменьшить количество загружаемого в реактор катализатора и соответственно расход платины; производительность процесса на 15% выше производительности платформинга;

2) оставить то же самое количество катализатора и условия его регенерации, однако увеличить выход ароматических углеводородов (до 70–75%) за счет увеличения селективности реакций ароматизации;

3) оставить то же самое количество катализатора, но увеличить среднюю длительность работы катализатора между циклами и общий пробег катализатора; на очищенном сырье катализаторы Pt—Re/ $Al_2O_3$  работают до 12 и даже до 16 лет с промежуточной регенерацией;

4) оставить то же самое количество катализатора, но уменьшить давление в системе, что приводит к увеличению степени дегидроциклизации алканов в циклические  $C_3$  и ароматические углеводороды, степени дегидрирования циклоалканов, степени изомеризации, а также выхода водорода. При этом доля реакций гидрокрекинга снижается, что способствует росту октанового числа реформированного бензина;

5) увеличить производительность вследствие больших объемных скоростей подачи сырья;

6) уменьшить гидрокрекинг алканов и циклоалканов;

7) понизить мольное соотношение циркулирующего водорода к сырью ( $H_2 : HC$ ).

Однако биметаллические катализаторы более чувствительны к отравлению сера-, кислород-, азот- и металлоорганическими соединениями. Так при проведении процесса с биметаллическими катализаторами содержание в сырье S, N и  $H_2O$  не должно превышать соответственно 1, 1,5 и 3 мг/кг, а примесей Pb, As и Cu – соответственно 20, 1 и 25 мг/кг. Поэтому сырье перед реактором риформинга необходимо подвергать гидроочистке.

Триметаллические катализаторы содержат и Re, и Ir. В качестве примера приведем состав такого катализатора: 0,01–0,3% Pt, 0,01–0,3% Re, 0,001–0,01% Ir на носителе ( $\gamma-Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $ZrO_2$ , цеолиты) с удельной поверхностью 150–700  $m^2/g$ . Катализатор также промотируют галогенами 0,1–3,0% F или Cl.

Вместо  $Al_2O_3$  в бифункциональных катализаторах стали применять цеолиты, в особенности цеолиты со средними размерами пор (ZSM-5, KL, силикалиты). Ароматизация алканов при температурах риформинга происходит в значительной степени на цеолите и без металла, однако высокая кислотность цеолита (в том числе и в бифункциональных катализаторах) приводит к протеканию побочных реакций крекинга. Поэтому в риформинге селективными оказались катализаторы на основе некислых цеолитов Pt/Ba-L и Pt/K-L. Высокой селективностью в реакции ароматизации обладали катализаторы Te-NaX (до 90%) и Te-KX, на которых крекинг был подавлен.

Малый размер пор способствует стабилизации малых частиц Pt. Чем меньше размер частиц Pt, тем выше выход ароматических углеводородов вследствие потери активности в реакции гидрокрекинга. В цеолитах с подавленными кислотными свойствами Pt может взаимодействовать с основными центрами, которые могут изменять электронное состояние малых частиц Pt и стабилизировать их против закоксовывания. Размер и форма пор цеолита могут способствовать свертыванию молекул алкана в циклы, что ведет к ароматизации предпочтительно перед другими реакциями. Кроме того, в цеолитах KL размеры пор стабилизируют частицы Pt против спекания.

В последние годы ведутся также работы по ароматизации низших алканов. В ароматизации алканов  $C_2-C_4$  лучшими оказались катализаторы на основе цеолитов: Ga—ZSM-5 и Zn—ZSM-5. Эти катализаторы, по-видимому, имеют бифункциональную природу: Ga или Zn несут дегидрирующую, а цеолит – циклизующую функцию. Применяют также и Pt—ZSM-5. Добавление второго металла (Cu, Pb, Sn) значительно повышает селективность Pt—ZSM-5, однако такие катализаторы сложно синтезировать. Ароматизация метана рассмотрена нами в разд. 11.6.

Дальнейшая оптимизация риформинга может идти по пути введения отдельных стадий дегидрирования и изомеризации в реакторах со стационарным слоем.

ную скорость реакции в виде:

$$\frac{dN_A}{dt} = k' [A] \left( 1 + \frac{k'' L}{K D} \right)^{-1}, \quad k'' = k_2 \frac{1}{(1/K) + (k_2/k_1)} \quad (10.7)$$

и сравнить ее с формулой (10.2) для чисто химической кинетики.

Таким образом, фактор эффективности

$$\eta = \left( 1 + \frac{k'' L}{K D} \right)^{-1}. \quad (10.8)$$

Поскольку  $k'' \rightarrow \infty$ , должен существовать абсолютный предел достижимой скорости

$$\left( \frac{dN_A}{dt} \right)_{\max} = [A] K D / L = [B_{\text{равн}}] D / L \quad (10.9)$$

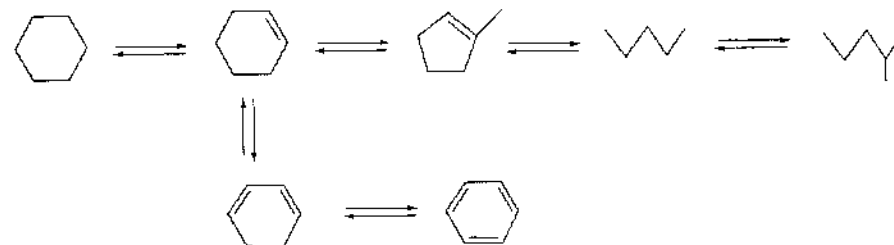
независимо от величины эффективной константы скорости каталитической реакции. Увеличение коэффициента диффузии ( $D$ ) и уменьшение расстояния ( $L$ ) между разнородными частицами будет способствовать сдвигу реакции в сторону полного превращения.

П. Вайс указывает, что простейшим методом проверки совместного действия разных фаз катализатора является их механическое смешение. Для этого сравнивается действие катализаторов  $Z_1$  и  $Z_2$ , взятых в отдельности, с действием смеси катализаторов  $Z_1 + Z_2$ , взятых в равном количестве. Если в последнем случае скорость реакции выше суммы скоростей на отдельных катализаторах, значит, процесс многостадийен с разделением по фазам. Последовательность превращений можно установить, располагая реагенты  $Z_1$  и  $Z_2$  в реакторе послойно в разном порядке. Таким методом была установлена многостадийность реакций риформинга, найдены условия селективности по разным продуктам и с помощью выражений типа (10.7) вычислены размеры кристалликов отдельных фаз, необходимые для достижения максимальной селективности. Принимая в расчет значения типичного коэффициента диффузии через газовую фазу ( $D = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ) и скорости реакции ( $dN_A/dT = 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ ), показали, что для степени контакта, достигаемой в результате механического смешения при расстоянии диффузии порядка размера частиц  $L = 10^{-4} \text{ см}$ , реакция может протекать, если даже промежуточное вещество (олефин) образуется в газовой фазе с парциальным давлением  $p_B = 10^{-2} \text{ Па}$  или точнее при

$$p_B > 2.3 \left( \frac{T}{273} \right) \frac{dN}{dT} \frac{L^2}{D}. \quad (10.10)$$

С помощью подобных критериев удалось подобрать активные и селективные катализаторы риформинга. Эндотермичность промежуточных стадий преодолевается за счет постоянного отвода промежуточных веществ в другую зону реакции.

Общую последовательность превращений углеводородов при риформинге на бифункциональных катализаторах можно представить следующей схемой:



На монофункциональных катализаторах (Pt на неокислотных носителях) преобладает прямой механизм ароматизации  $n$ -алканов путем 1,6-замыкания с образованием цикла без последующих процессов дегидрирования.

Платина в катализаторах риформинга не только ускоряет реакции гидрирования–дегидрирования, но и замедляет образование кокса на поверхности за счет спилловера водорода от платины к коксу. Поэтому скорость образования кокса уменьшается с ростом давления водорода. В отсутствие  $H_2$  поверхность быстро покрывается коксом. Образование кокса происходит за счет полимеризации и циклизации олефинов на кислотных центрах  $Al_2O_3$ .

Диффузия на поверхности между металлом и кислотными центрами не лимитирует скорость всего процесса и последняя определяется скоростью изомеризации на кислотных центрах. Скорость изомеризации  $n$ -пентана на бифункциональном катализаторе риформинга оказалась такой же, как скорость скелетной изомеризации  $n$ -пентана на  $Al_2O_3$ , не содержащем Pt. Изомеризация олефина и циклизация могут протекать и на металле, но вклад этих реакций, по-видимому, невелик.

Вследствие высокой температуры реакций риформинга (450–550 °С) и трудностей применения физических методов для изучения нанесенных металлов почти отсутствуют исследования поверхностных комплексов в условиях реакций риформинга *in situ*. Методом УФ-вид-спектроскопии при адсорбции углеводородов на  $\gamma-Al_2O_3$  были обнаружены стабильные ненасыщенные катионы типа  $C=C-C^+-C=C-C$ , которые могут далее на по-

верхности превращаться как в ароматические молекулы, так и в полиены, и в кокс. Методом ЯМР в цеолитах были обнаружены алкоксильные соединения, предшественниками которых могут быть карбениевые ионы. Имеются кинетические данные на цеолитах, позволяющие предположить протекание скелетной изомеризации по бимолекулярному механизму через образование циклического комплекса из двух молекул олефина. На металлах обнаружены различные формы адсорбции углеводородов, упоминавшиеся нами в разд. 9.8. По-видимому, это не  $\pi$ -комплексы и не секстетные комплексы мультиплетной теории (см. рис. 1.2), а достаточно прочные соединения.

## 10.4. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛКАНОВ

Лучшими методами для замены ароматических углеводородов риформинга в общем бензиновом фонде являются алкилирование (см. разд. 10.5) и скелетная изомеризация алканов. Разветвленные алканы имеют такое же высокое октановое число, как и ароматические, но не обладают их токсическими свойствами. Однако доля низкокипящих углеводородов, доступных для изомеризации, невелика (см. табл. 10.4). В Европе и России изомеризация пока не получила распространения. В 1998 г. в структуре производства бензинов в США изомеризация составляла 5.6%, в Западной Европе – 0.8%, в России – только 0.2%.

Из процессов изомеризации индивидуальных алканов наиболее важна изомеризация *n*-бутана в изобутан. Последний используют как сырье в производстве высокооктановых бензинов методами алкилирования изобутана олефинами, олигомеризации в изооктан и (до последнего времени) в синтезе МТБЭ через предварительное дегидрирование до изобутилена.

**Катализаторы.** Высокоразветвленные алканы имеют наибольшие равновесные концентрации при низких температурах (рис. 10.5). Поэтому для протекания изомеризации при низких температурах необходимы высокоактивные катализаторы. Изомеризация обычно происходит при температурах от 200 до 400 °С, т.е. значительно более низких, чем температура риформинга, и при давлениях 2–3.5 МПа. Чтобы уменьшить образование кокса, используют высокое парциальное давление  $H_2$ .

Во время Второй мировой войны для производства высокооктанового бензина применяли изомеризацию с использованием катализатора  $AlCl_3$ , промотированного  $HCl$ , как в жидком виде при 80–100 °С и давлении 2.0–2.5 МПа, так и в нанесенном виде на различных носителях (пемза, боксит, активированный уголь) при 170–200 °С. В процессе изомеризации об-

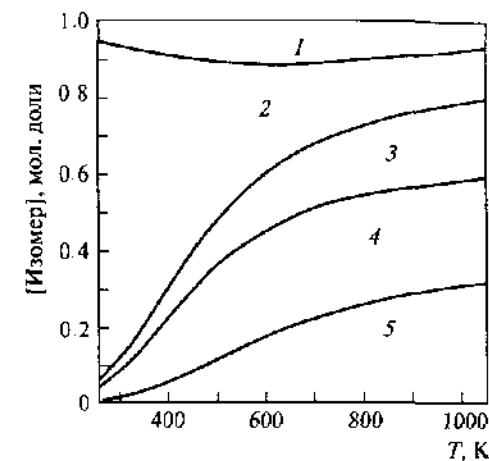


Рис. 10.5. Равновесные концентрации пяти изомеров гексана в газовой смеси

Изомеры: 1 – 2,3-диметилбутан, 2 – 2,2-диметилбутан, 3 – 3-метилпентан, 4 – 2-метилпентан, 5 – *n*-гексан

разуется водород, который вместе с  $HCl$  поддерживает давление в системе. Однако процесс оказался дорогим; экономически выгодные методы регенерации каталитической пульпы отсутствовали.

Начиная с 1950-х годов применяют катализаторы изомеризации, подобные катализаторам риформинга, однако они обычно имеют несколько большую кислотность. К ним относятся  $Pt$  и  $Pd$ , нанесенные на  $Al_2O_3-Cl$ ,  $Al_2O_3-F$  и алюмосиликаты. Эти катализаторы также не удовлетворяют экологическим требованиям и не обеспечивают высоких выходов изоалканов с количеством атомов углерода больше шести. Интенсивно изучали цеолиты, но катализаторы на основе цеолита морденита оказались менее активными, чем  $Pt/Al_2O_3-Cl$ . Основные исследования последнего времени направлены на поиски катализаторов, способных работать при очень низких соотношениях  $H_2:C_nH_m$ , которые имели бы низкую циклизующую способность и легко регенерировались.

Катализаторами изомеризации нового поколения являются сверхкислотные катализаторы типа  $SO_4/ZrO_2$  (см. разд. 6.5) и гетерополикислот (см. разд. 6.3). Они оказались более активными, чем катализаторы на основе цеолитов, и менее чувствительными к ядам, однако пока их активность ниже, чем активность  $Al_2O_3-Cl$ , а в реакционных условиях происходит их дезактивация. Стоит вопрос также о селективном разделении монометилзамещенных, диметилзамещенных и *n*-алканов.

**Карбидные катализаторы.** В одной из первых работ М. Будара и Р. Леви по каталитическим свойствам карбидов было показано, что  $Mo_2C$  и  $WC$  с удельной поверхностью 3–5  $m^2/g$  в реакциях гидрирования и изомеризации



обладают необычно высокой активностью, приближающейся к активности платины. Карбиды получали при взаимодействии солей или оксидов молибдена (или вольфрама) с углеводородами. На поверхности карбидов остаются островки оксида или оксидной бронзы  $H_2WO_3$ . Таким образом, каталитическую активность проявляет, вероятно, не карбид, а двухфазная структура.

Большим достижением следует считать разработку методов приготовления карбидов с большой удельной поверхностью (до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Гексагональная фаза  $Mo_2C$  образуется при взаимодействии активированного угля с парами  $MoO_3$ . Непрореагировавший уголь сгорает в объеме карбида и может повышать механическую прочность катализатора. По данным РФЭС, на поверхности находится только карбид, но соприкосновение с кислородом приводит к образованию оксидной пленки. Оксидный кислород нельзя удалить с поверхности  $Mo_2C$  нагревом в  $H_2$  при  $850^\circ\text{C}$  без частичной декарбидизации. Для того чтобы избежать этого, применяют обработку катализатора смесью  $H_2$  + углеводороды, а также пропитывают  $Mo_2C$  или  $WC$  перед термической обработкой небольшими количествами солей металлов VIII группы, которые ускоряют рекарбидизацию.

Однако кислород не всегда является ядом для карбидных катализаторов. Благодаря случайному подосу воздуха в каталитическую остановку, в работе М. Леду было сделано открытие, что окисленный  $Mo_2C$  способен катализировать в присутствии  $H_2$  скелетную изомеризацию *n*-гексана в метилпентаны и диметилбутаны при полном отсутствии ароматических соединений. Это дает новый метод получения высокооктанового бензина.

Наиболее эффективный катализатор был получен обработкой карбида воздухом при  $350^\circ\text{C}$ . По данным РФЭС, большая часть молибдена на поверхности этого катализатора (в отличие от  $Mo_2C$ ) находится в состоянии  $Mo(VI)$ . Рентгеновские измерения показали, что его структура соответствует структуре  $MoO_3$ , но на поверхности кислородные вакансии  $\square_O$  заполняются атомами углерода, блокирующими образование  $MoO_2$ . Такой оксикарбид обладает не только хорошей селективностью, но и высокой активностью и коксоустойчивостью. Он в 25 раз активнее катализатора  $Pt/Al_2O_3$ , но, в отличие от последнего, мало отравляется коксом и сохраняет каталитическую активность в течение длительного времени. При добавлении метилциклопентана в *n*-гептан катализатор медленно дезактивируется из-за блокировки активных центров образующимися олефинами, которые легко подвергаются гидрированию. Для регенерации катализатора достаточно небольшого прогрева катализатора в кислороде.

**Сверхкислотные катализаторы.** Выход изоалканов на сверхкислотных катализаторах  $SO_4/ZrO_2$  приближается к равновесному при температурах

на  $50\text{--}100^\circ$  ниже, чем на известных цеолитных катализаторах, и на  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  по сравнению с алюмооксидными. В работах Л.М. Кустова, А.В. Иванова и других изучены сверхкислотные катализаторы изомеризации алканов и природа их действия. Наиболее активные катализаторы  $SO_4/ZrO_2$  получают на основе тетрагональной модификации  $ZrO_2$  с мезопористой структурой. Максимальная активность достигается при монослойном покрытии  $ZrO_2$  сульфатом. При этом благоприятно для каталитической активности соотношение кислотных центров Льюиса и Брэнстеда, близкое к единице.

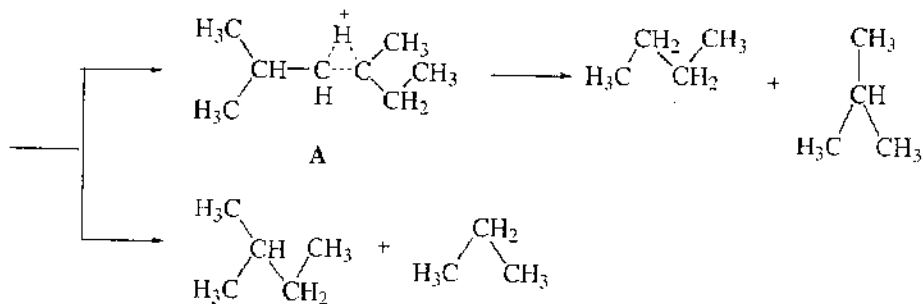
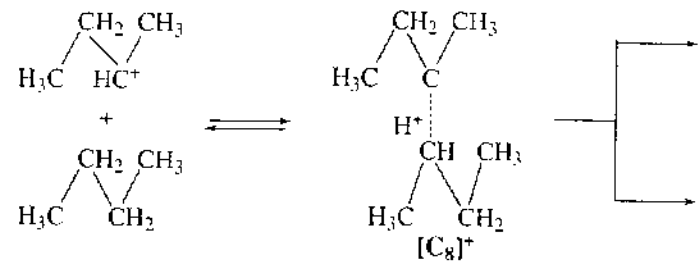
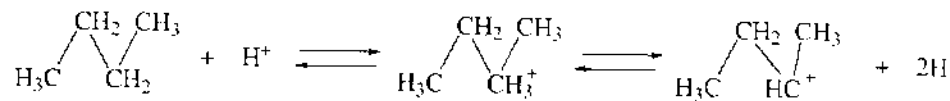
Изомеризация *n*-бутана в изобутан протекает на  $SO_4/ZrO_2$  при  $240\text{--}250^\circ\text{C}$  с конверсией 35% и селективностью до 95%. При  $190^\circ\text{C}$  выход изобутана составляет 30%, а селективность – 87%. Добавки Fe, Mn, Ga повышают активность  $SO_4/ZrO_2$  на два-три порядка. Одновременно в случае Fe и Mn увеличивается сила кислотных центров, а добавка Ga улучшает дегидрирующие функции. Повышается активность и под действием Ir, Rh, Ru, Os, однако Pt и Pd влияют меньше и частично восстанавливают  $SO_4$  в сульфид, а активность  $Pd/SO_4/ZrO_2$  была даже ниже активности непротравленного катализатора.

Для реакций изомеризации *n*-пентана, *n*-гексана и более тяжелых алканов наблюдали противоположные закономерности. Добавки Fe, Mn и Ga лишь незначительно повышают активность катализаторов, а добавка Pt сильно повышает ее. Как показали исследования, дисперсная платина взаимодействует с протонами сверхкислот и образует электронодефицитные частицы  $Pt^{\delta+}$ . В изомеризации *n*-пентана активность катализатора  $Pt/SO_4/ZrO_2$  в 7 раз выше, чем в изомеризации *n*-бутана. С ростом длины цепи возрастает также выход продуктов крекинга. Катализаторы сохраняют свою активность на протяжении 1000 ч работы, однако способны работать лишь в атмосфере  $H_2$ .

В изомеризации *n*-алканов интересными катализаторами оказались также системы на основе вольфрамовых ГПК. Однако катализаторы  $Pt\text{--}HPW/Al_2O_3$  и  $Pt/HPW$  были неактивны; активным оказался только катализатор на основе фторированного оксида алюминия  $Pt/HPW/Al_2O_3\text{--}F$ .

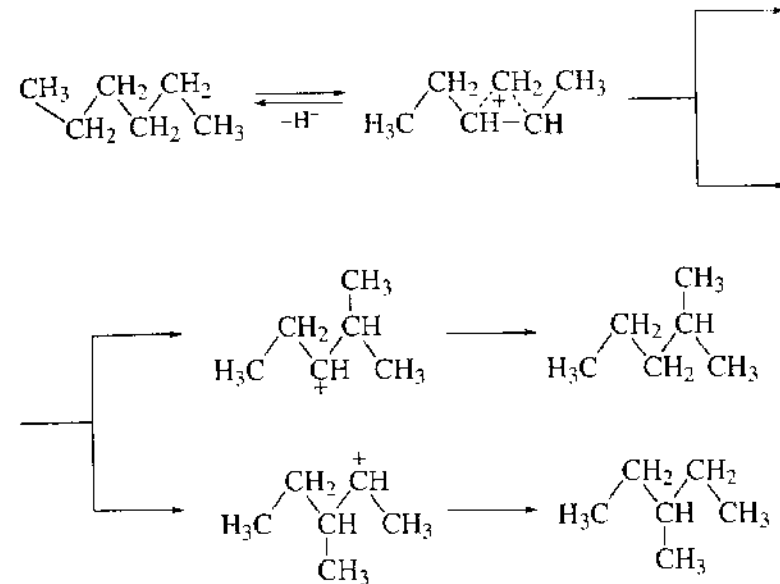
**Механизм** В работах Л.М. Кустова и других было показано, что скелетная изомеризация *n*-бутана и более тяжелых *n*-алканов на сверхкислотах  $SO_4/ZrO_2$  протекает по разным механизмам. На основании каталитических данных по распределению продуктов и по спектральным данным была предложена приведенная ниже схема изомеризации *n*-бутана.

Алкан взаимодействует с кислотным центром Брэнстеда, образуя ион карбония с пятикоординированным углеродом. Этот ион далее взаимодействует с кислотно-основной парой HA сверхкислотного центра и превращается в ион карбения.



Кислотность системы оказывается недостаточной для полного отрыва гидрид-иона  $\text{H}^-$  и образования классического иона карбеня с трехкоординированным углеродом. Вместо этого возникающий карбений-ион со второй молекулой бутана сразу вступает в бимолекулярное взаимодействие. Карбоний-ион А, образовавшийся через промежуточный ион  $[\text{C}_8]^+$ , превращается в продукты изомеризации – бутан и изобутан, а также в продукты диспропорционирования с образованием углеводородов  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_5$ .

В случае *n*-пентана, *n*-гексана и более тяжелых алканов бимолекулярный механизм невозможен вследствие стерических затруднений. В этих случаях изомеризация протекает по мономолекулярному механизму через образование циклопропанового интермедиата и далее через образование ионов карбеня (гексил-катиона в случае гексана).



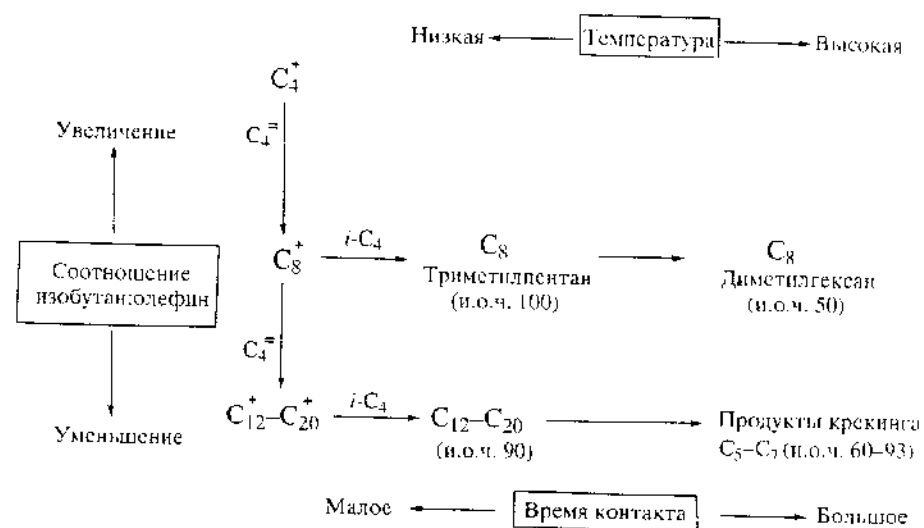
На кислотных центрах Льюиса образуются аллильные и полиенильные катионы, которые в качестве побочных продуктов дают полициклические ароматические соединения и кокс, отравляющие катализатор. Присутствие в системе водорода полностью подавляет образование аллильных и полиенильных катионов и увеличивает срок службы катализатора.

Причиной снижения активности катализатора  $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  по сравнению с  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  в изомеризации *n*-бутана могут быть: 1) восстановление  $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{H}_2\text{S}$  и другие формы серы; 2) блокирование платиной активных протонных центров; 3) образование аддуктов  $[\text{Pt}-\text{H}]^+$ , которые ослабляют сверхкислотные центры, участвующие в реакции. В этом случае активность кислотных центров будет недостаточна для проведения реакции по описанному выше бимолекулярному механизму и реакция протекает по менее выгодному мономолекулярному механизму. Такому процессу благоприятствует введение водорода.

При увеличении длины углеводородной цепи возрастает стабильность карбениевого иона, температура реакции снижается и стабильность к дезактивации возрастает. Роль платины в катализаторе  $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  в этом случае заключается в обеспечении первичной диссоциации  $\text{H}_2$ . Активный атомарный водород способствует отрыву атома водорода от молекулы алкана, что приводит далее к отрыву второго атома H и протеканию дегидрирования с последующей изомеризацией.

## 10.5. АЛКИЛИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Алкилирование – процесс введения алкильной группы в молекулу органического соединения. В нефтепереработке алкилирование используется как один из методов повышения октанового числа бензина. К бензину добавляют изоалканы  $C_7-C_9$ , которые получают по реакции олефинов  $C_3-C_5$  с изобутаном. Общая последовательность превращений углеводородов при алкилировании и влияние различных факторов – температуры, соотношения изобутан:олефины ( $i-C_4:C_4^+$ ) и времени контакта – показаны на следующей схеме:



Получение триметилпентана с октановым числом 100 более желательно, чем получение диметилгексана. С увеличением времени реакции равновесие изомеризации благоприятствует образованию низкооктанового диметилгексана. Поэтому для получения высокооктанового продукта оптимальное время контакта очень важно. Выход алкилата возрастает с ростом соотношения изобутан:олефины.

**Гомогенные катализаторы.** Катализаторами алкилирования являются кислоты Льюиса и Брэнстеда: серная кислота, почти безводный HF,  $BF_3$  и  $AlCl_3$ . Для того чтобы свести к минимуму возможность полимеризации олефинов, применяют большой избыток изобутана. Над безводным  $AlCl_3$  благодаря его высокой кислотности по Льюису происходит алкилирование алканов и изоалканов этиленом, которое невозможно при серноокислотном алкилировании.

В промышленности в качестве катализатора алкилирования до сих пор применяли серную кислоту – с экологической точки зрения очень нежелательный продукт. Большие проблемы создают ее транспорт и регенерация. В США алкилирование проводят в присутствии HF, летучего и также высокотоксичного продукта. Как  $H_2SO_4$ , так и HF вызывают большую коррозию аппаратуры.

**Гетерогенные катализаторы.** Большое число исследований проведено с твердыми кислотными катализаторами: цеолитами, сверхкислотами, нанесенными минеральными кислотами, но они пока не привели к созданию крупномасштабного процесса алкилирования. Основная трудность применения таких катализаторов – быстрая коксуемость. Для удаления кокса применяют регенерацию в водороде.

Положение начало меняться в 1990-х годах. Три фирмы – «Хальдор Топсё» (Дания), «Акзо Нобель» и UOP (США) – объявили о создании промышленных процессов алкилирования на твердых кислотных катализаторах.

В процессе «FBA» фирмы «Топсё» жидкий кислотный катализатор наносят на пористый твердый носитель. Схема процесса приведена на рис. 10.6. Поток жидких углеводородов проходит простой реактор с неподвижным слоем. Для предотвращения побочных реакций с олефинами процесс проводят при большом соотношении изобутан:олефин – от 8 до 12, непрореагировавший изобутан подвергается рециклу. Продукты разгоняют на фракции. Они содержат, наряду с алкилатом, углеводороды  $C_4$ , пропи-

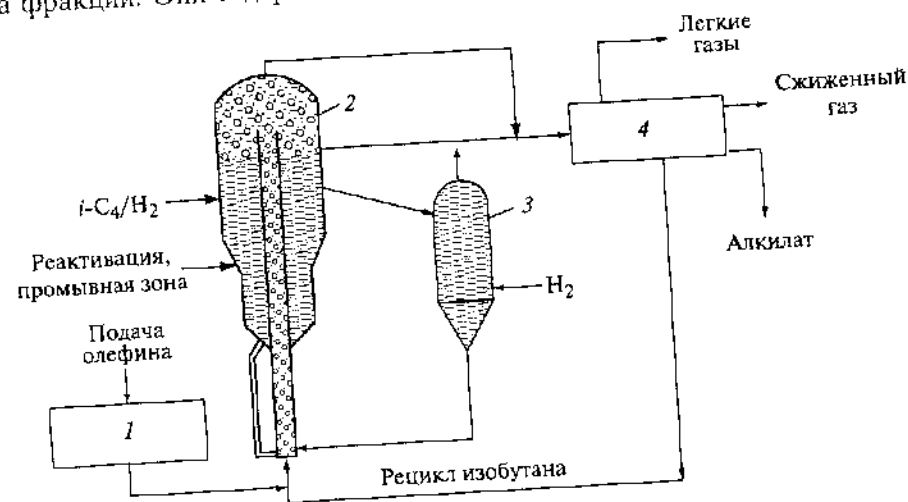


Рис. 10.6. Схема процесса гетерогенного алкилирования фирмы «Топсё»

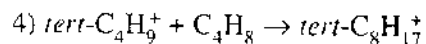
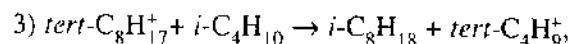
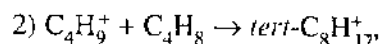
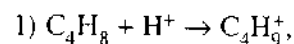
лен, пентены и некоторые более тяжелые продукты ( $C_8-C_{12}$ ). Октановое число алкилата возрастает при низкой температуре процесса (5–25 °С); поэтому благоприятно охлаждение реактора. Пассивированный (за счет оксигенатов, диенов или серы) катализатор легко регенерируется, автоматически поступает в цикл и выводится из него. Количество побочных продуктов значительно ниже, а потребление катализатора на 2 порядка ниже, чем в серно-кислотном процессе. Октановое число продукта (и. о. ч.) – от 93 до 95.

Сильнокислотный катализатор, нанесенный на твердый носитель, применен и в процессе «Алклилин», разработанном фирмой «Акзо Нобель». Процесс не требует охлаждения, температура процесса 55–70 °С, октановое число продукта – от 94 до 98. Отмечается низкая чувствительность процесса к составу ненасыщенного сырья (олефины  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ), устойчивость к примесям ( $H_2O$ , O- и S-соединения, бутадиев).

В процесс «Алкилен», разработанном фирмой UOP, используют истинно твердый катализатор с высокой кислотностью HAl-100. Катализатор содержит также металлы, необходимые для гидрирования образующихся тяжелых углеводородов. Разработаны варианты технологии жидкофазного реактора с неподвижным слоем и с движущимся слоем. Изобутан берут в избытке и подвергают рециклу. Катализатор подвергают регенерации с помощью  $H_2$  для очистки от тяжелых углеводородов. В течение 9 мес непрерывной работы катализатор с движущимся слоем выдержал 9000 циклов без потери активности. Получающийся продукт имеет октановое число 96–97.

Перспективно также проведение реакции алкилирования в сверхкритических (т.е. выше критической температуры) растворителях, например в  $CO_2$ . Найденно, что кокс в таких растворителях обладает высокой растворимостью.

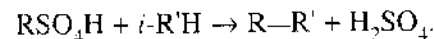
**Механизм.** Основными чертами механизма каталитического алкилирования, предложенного Л. Шмерлингом около 50 лет назад, является образование алкилкарбениевых ионов путем протонирования олефина и последующая катионная олигомеризация через взаимодействие этих веществ со следующей молекулой олефина:



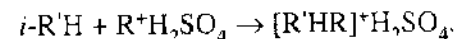
и т.д. Для того чтобы объяснить высокую селективность образования изоалканов, часто постулируют, что реакция гидридного переноса (3) от изо-

алкана к алкилкарбениевому иону является очень быстрой. Гидридный перенос обеспечивает также продолжение реакционной цепи.

Было найдено также, что алкилирование изоалканов олефинами, катализируемое серной кислотой, может быть осуществлено через две отдельные стадии с промежуточным образованием алкилсульфатов  $RSO_4H$ . Далее протекает такая реакция:



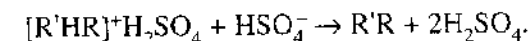
В работе В.Б. Казанского методом ЯМР  $^{13}C$  было доказано, что происходит прямое алкилирование изоалканов протонированными эфирами серной кислоты через образование промежуточного неклассического карбониевого иона



При этом в результате диссоциации неклассического иона карбония протекает реакция гидридного переноса



В случае неклассического карбониевого иона, сольватированного серной кислотой, реакция гидридного переноса медленная, что указывает на высокую устойчивость таких ионов. Следовательно, этот ион вступает во вторую реакцию рекомбинации с анионом  $HSO_4^-$ , что и приводит к алкилированию изоалкана алкилсульфатом



Последняя реакция является реакцией, обратной хорошо изученному крекингу алканов, протекающему в присутствии жидких сверхкислот или на цеолитах.

Большое число исследований по алкилированию проведено с твердыми кислотными катализаторами: цеолитами, сверхкислотами, но они пока не привели к созданию экономического процесса алкилирования.

## 10.6. ГИДРОКРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одной из основных тенденций развития структуры нефтепереработки является вовлечение в глубокую переработку все более тяжелых фракций нефти. В связи с этим в последнее время рост промышленности гидрокре-

кинга превышает рост каталитического крекинга. Гидрокрекинг сочетает каталитический крекинг и каталитическое гидрирование. Основное его отличие от каталитического крекинга заключается:

- 1) в возможности переработки ароматических углеводородов;
- 2) в получении дизельного топлива, что не удается в каталитическом крекинге.

Действительно водород подвергают высококипящие нефтяные фракции с температурами перегонки 300–540 °С, главным образом вакуумный газойль, тяжелый газойль, мазут (см. табл. 10.4), а также более легкие фракции и вторичные продукты. Цель гидрокрекинга – увеличение ресурса бензина, реактивных и дизельных топлив, сжиженных газов  $C_3$ – $C_5$ , сырья для крекинга и риформинга путем вовлечения в нефтепереработку трудно перерабатываемого сырья, содержащего полиароматические соединения. При гидрокрекинге протекают реакции разрыва цепи алканов, изомеризации и гидрирования образующихся продуктов, гидрирования полиароматических соединений, гидрирования серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, раскрытия нафтеновых колец, гидродеалкилирования алкилароматических и нафтеновых соединений.

Процесс гидрокрекинга был разработан в 1930-х годах в Германии и Великобритании в целях получения компонентов высокооктанового бензина. В структуре производства бензинов гидрокрекинг в 1998 г. в США составлял 8.1%, в Западной Европе – 3.2%, в России – 0.6%. Эта доля быстро растет в последние годы.

**Технология.** Гидрокрекинг вакуумного газойля с высокой степенью конверсии и с получением высококачественных дизельных и реактивных топлив является крупнейшим потребителем водорода, расходуемым в зависимости от состава сырья от 150 до 450 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub> на 1 м<sup>3</sup> сырья. Степень конверсии дистиллятного сырья в этом процессе (от 50% до реально возможной полной – 100%) на современных заводах ограничивают, как правило, лишь имеющиеся ресурсы водорода. Обычно водорода риформинга не хватает и на новых заводах строят установки по получению водорода паровой конверсией метана (см. разд. 11.2).

Процесс гидрокрекинга проводят в реакторе с несколькими неподвижными слоями, реже – с кипящим слоем катализатора. Температуры гидрокрекинга ниже, чем температуры обычного крекинга, – 300–450 °С. Давление водорода в зависимости от типа сырья может изменяться от 7 до 30 МПа, объемная скорость подачи сырья 0.3–1.0 ч<sup>-1</sup>, соотношение водородсодержащий газ:сырье равно (600–2000):1, содержание водорода в циркулирующем газе – 75–95% (остальное – азот, метан, этан и бутан). Минимальное давление H<sub>2</sub> обычно выбирают таким образом, чтобы скорость образования кокса была небольшой, а расход H<sub>2</sub> в целевой реакции значительным.

На первой стадии сырье подвергают глубокой гидроочистке от сернистых, азотистых, смолистых и полициклических ароматических соединений на сульфидных катализаторах (см. разд. 10.7). Полученную газо-жидкостную смесь, не подвергая разделению, направляют на вторую стадию – собственно каталитический гидрокрекинг. Для повышения выходов целевых продуктов непревращенное за один проход сырье возвращают в систему. Рециркуляция позволяет превратить в продукт с определенной температурой кипения все неходное сырье.

Количество, состав сырья и условия процесса определяют состав продукта. Процесс отличается высокой селективностью: выход целевого продукта может достигать 60%. Поскольку процесс является экзотермическим (тепловой эффект до 240 кДж/моль), для поддержания требуемой температуры между слоями катализатора вводят холодный водородсодержащий газ. Цетановое число продукта составляет 57, содержание серы < 0.01%, содержание ароматики < 10%.

В двухстадийном процессе между ступенями устанавливают ректификационную колонну для выделения из гидрогенизата растворенных газов и части жидких продуктов. Конверсия в этом процессе достигает 80%, цетановое число – 65, содержание серы < 0.001%, содержание ароматики < 5.0%.

Важнейшим достижением последних лет в технологии производства бессернистых высокоцетановых низкодзастывающих дизельных топлив является создание производства с катализатором, обеспечивающим, наряду с удалением гетеросоединений и ароматических соединений, селективную гидроизомеризацию *n*-алканов. К их числу относится, например, процесс изокрекинга фирмы «Шеврон». В отличие от гидродепарафинизации, где *n*-алканы удаляются в реакциях крекинга, в изокрекинге они гидроизомеризуются. На установках изокрекинга достигаются высокие выходы как реактивного, так и дизельного топлива (конверсия ~100%, цетановое число 65).

Большое внимание в новых технологических схемах гидрокрекинга уделяется и нежелательным побочным реакциям, ведущим к образованию тяжелой многоядерной ароматики (ТМА, содержащей 11 и более колец). В фирме UOP применяют, например, дешевые адсорбенты с высокой селективностью по отношению к ТМА. В новых системах за счет охлаждения катализатора улучшен также температурный профиль работы катализатора, что позволило без снижения производительности установок и степени конверсии увеличить выход жидких продуктов на 3–5%.

Как правило, в мировой практике нефтепереработки каталитический крекинг в кипящем слое катализатора и одноступенчатый гидрокрекинг работают как взаимосвязанная технологическая система со сверхаддитив-

ным суммарным эффектом. Легкий газоль каталитического крекинга вовлекается как компонент в сырье гидрокрекинга. Такая система сопряженных рециклов на базе синергического эффекта позволяет гибко регулировать соотношение выработки автобензинов и средних дистиллятов, при этом в комплексе достигают более высокой общей конверсии и лучшего качества топлив.

**Катализаторы.** В катализаторах гидрокрекинга должны сочетаться гидрирующие и кислотные функции. Первые катализаторы представляли сульфиды Co, Ni, Mo, W, нанесенные на алюмосиликат или монтмориллонит, обработанный HF. В этих катализаторах носители обладали очень сильными кислотными свойствами, а гидрирующая активность сульфидов была умеренной. Поэтому распределение продуктов на этих катализаторах было подобно распределению при каталитическом крекинге с повышенным содержанием ароматических и разветвленных углеводородов. Такие катализаторы пригодны для получения бензинов, но непригодны для получения дизельных и реактивных топлив.

Применение в качестве катализаторов металлов Pt, Pd, Ni, не содержащих серу и нанесенных на кислотный носитель, у которых гидрирующая функция превышает кислотную, позволяет получить более насыщенные продукты. Эти продукты могут быть компонентами дизельного и реактивного топлива. Если используемый носитель не обладает кислотными свойствами, алканы участвуют только в реакции гидрогенолиза. На кислотных носителях процессы изомеризации без крекинга, а при наличии Pt или Pd также и процессы циклизации приводят к термодинамически равновесным концентрациям продуктов. Соотношение изоалканов и *n*-алканов здесь ниже, чем при каталитическом крекинге или на катализаторах с уменьшенной гидрирующей способностью. Таким образом, изменяя соотношение гидрирующих и кислотных свойств катализатора и условия гидрокрекинга, можно получить топливо с желательными свойствами. Высокое отношение гидрирующих свойств к кислотным в целом благоприятствует получению низкомолекулярных фракций, а низкое – высокооктановых фракций.

Для производства городского дизельного топлива используют катализаторы с повышенной гидрирующей функцией. Новые стандарты на дизельное топливо требуют значительно уменьшить содержание ароматических углеводородов. При удалении ароматических соединений улучшаются не только экологические, но и рабочие характеристики дизельных топлив. Так, при уменьшении содержания ароматических веществ с 46,5 до 30% цетановое число дизельного топлива возрастает с 31–34 до нормативного уровня в России 40–46.

Катализаторы фирмы «Критерион» (США) позволяют реализовать четыре способа снижения содержания ароматических углеводородов в дизельном топливе:

1. Одностадийное гидрирование при высоком давлении (10,3 МПа) и средней объемной скорости (1,0 ч<sup>-1</sup>). При использовании Ni-, Ni–W- и Ni–Mo-катализаторов, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержание ароматических углеводородов может быть менее 50%.

2. Гидрокрекинг при высоком давлении (10–14 МПа) и средней объемной скорости с использованием Ni-содержащих катализаторов на различных носителях (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cl, алюмосиликаты, цеолиты). Этот одно- или двухстадийный процесс является наиболее распространенным.

3. Двухстадийный процесс при давлениях от среднего до высокого (8,3–10,5 МПа). Давление определяется условиями осуществления первой стадии, служащей для возможно более полного удаления гетероатомов путем жесткой гидроочистки на Co–Mo- или Ni–W-катализаторах, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На второй стадии – гидрокрекинге очищенного сырья – в качестве катализаторов применяют благородные металлы (Pt, Pd) на носителях.

4. Одностадийное гидрирование и гидрокрекинг при низком давлении и малой объемной скорости (процесс «Синсат») на различных комбинациях Ni-катализаторов на носителях. Катализаторы располагают в реакторе таким образом, что продукты, получаемые в первом каталитическом слое, улучшают свои показатели при прохождении через второй слой. Насыщение ароматических углеводородов в дизельной фракции при давлении 4,3 МПа и объемной скорости 0,5 ч<sup>-1</sup> достигает 40–50%. Если необходимо уменьшить содержание ароматических соединений ниже 10% (для получения высококачественного реактивного топлива), следует всего лишь повысить давление. Реализация процесса «Синсат» требует относительно небольших затрат.

Как показали физико-химические исследования, Ni–W- и Ni–Mo-катализаторы, нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, различаются по свойствам. Первые проявляют большую гидрирующую активность при меньшей степени сульфидизации, а вторые – при большей степени сульфидизации вольфрама и молибдена соответственно. Следовательно, выбор никельсодержащего катализатора для одностадийного гидрокрекинга должен зависеть от содержания серы в сырье.

В последнее время увеличилось использование в гидрокрекинге цеолитов USY, ZSM-5 и других как кислотной составляющей. Цеолитный катализатор легко отравляется серо- и азотсодержащими соединениями, поэтому необходимо провести предварительную гидроочистку сырья. Новым направлением является применение в катализаторах гидрокрекинга сверхкислот.

## 10.7. ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

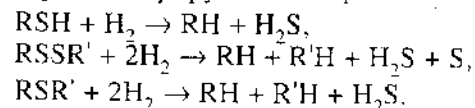
Гидроочистку сырья применяют для получения малосернистых бензинов, реактивных, дизельных и печных топлив, а также подготовки сырья каталитического крекинга, риформинга, гидрокрекинга. При гидроочистке происходят гидрогенолиз связей C—S, C—N, C—O, гидрирование ненасыщенных и ароматических соединений, а также разрушение металлоорганических соединений. Важнейшей из реакций гидроочистки является гидродесульфуризация (гидрообессеривание). Первоначальный интерес к гидродесульфуризации стимулировался доступностью водорода, получаемого при риформинге. Однако в настоящее время водорода риформинга в общем балансе уже не хватает для гидродесульфуризации и применяют водород, специально получаемый методом паровой конверсии метана (см. разд. 11.2).

**Содержание и нормы на серу.** Содержание серы в нефтях колеблется от 0.07 до 6%. В нефти Саудовской Аравии содержится серы ~1.5%, в высокопарафинистых нефтях Ливии, Алжира, Нигерии и Индонезии – всего 0.2%. Из российских нефтей башкирская и татарская нефти содержат 1.5–3.5% S, западносибирская нефть – 0.4–1.2% S.

После первичной перегонки нефти количество серы во фракции растет с ростом температуры кипения (молекулярной массы). В бензиновых фракциях обычно содержится меньше 0.1% S, в керосине – 0.1–1.0%, в легком газойле – 1.0–2.5%, в вакуумном газойле – 2–4%, в мазуте и гудроне – 4–6% S. Нормы на содержание серы в моторном топливе постоянно ужесточаются. В европейских странах в 2000 г. принята норма на содержание серы в бензине 150 млн<sup>-1</sup>, в 2005 г. там же планируется норма 50 млн<sup>-1</sup>, а в США и Канаде – 30 млн<sup>-1</sup>, а к 2010 г. – до 10 млн<sup>-1</sup>. В дизельном топливе содержится значительно больше серы и ее удаление – более трудная задача. Для серы в дизельном топливе норма, принятая в европейских странах на 2000 г., составляет 350 млн<sup>-1</sup>, а на 2005 г. – 50 млн<sup>-1</sup>.

При горении в двигателях и топках сера превращается в SO<sub>2</sub>, приводящий к загрязнению атмосферы. В настоящее время нет хороших способов удаления SO<sub>2</sub> из выхлопных газов. Поэтому необходима гидродесульфуризация нефтяных фракций. В США мощности гидроочистки составляют 44% от общей мощности первичной нефтепереработки, в Западной Европе и в России – ~30%.

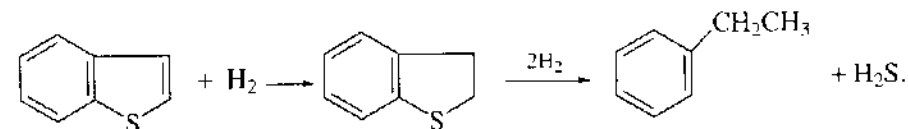
**Реакции, протекающие при гидродесульфуризации.** Сера в нефтях присутствует в виде меркаптанов, тиофенов и их производных. Меркаптаны и сульфиды гидрируются с образованием сероводорода и углеводородов.



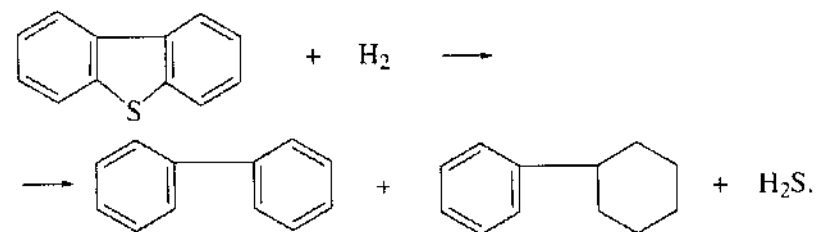
Их реакционная способность уменьшается с ростом размера молекулы. Тиофен гидрируется в основном по реакции



Алкилзамещенные тиофена в целом менее активны. Тиофеновое кольцо не гидрируется до тех пор, пока из него не удалится сера, хотя небольшое количество тиофана все же образуется. Напротив, в бензотиофене сначала гидрируется тиофеновое кольцо.



Дибензотиофен реагирует с образованием в основном бифенила и небольших количеств фенилциклогексана.

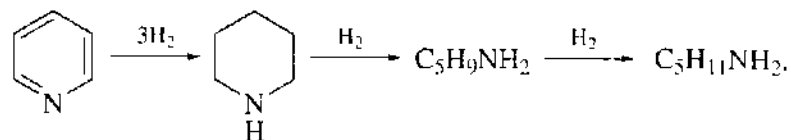


Бифенил может также гидрироваться в фенилциклогексан. Общий ряд реакционной способности в гидродесульфуризации: RSH > RSSR' > RSR' > > тиофены.

Все реакции гидродесульфуризации в промышленных условиях практически необратимы. Однако термодинамика не позволяет достичь содержания серы в сырье ниже 1 млн<sup>-1</sup>.

В процессе гидродесульфуризации протекают и другие реакции гидрирования, в том числе нежелательные. Диолефины гидрируются достаточно легко, что улучшает стабильность перерабатываемого сырья и уменьшает смолообразование.

В результате гидродеазотирования происходит гидрирование гетероцикла, а затем его расщепление по связи C—N.



Кроме этого, азот удаляется в виде анилина, а затем аммиака. Азотсодержащие соединения в смеси отравляют катализаторы крекинга, адсорбируясь на кислых центрах. Полностью или частично гидрируются при гидроочистке и полиароматические соединения.

**Технология.** Гидродесульфуризация протекает при 360–430 °С, 10–20 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,3–1,5 ч<sup>-1</sup>, соотношении водородсодержащий газ:сырье, равном (600–1000) : 1, содержании водорода в газе не менее чем 80%. Нефтяные фракции, имеющие более высокие температуры кипения и содержащие большее количество серы, подвергаются гидродесульфуризации при более высоких температуре и давлении и при больших временах контакта. Количество H<sub>2</sub>, подаваемое в реактор, обычно значительно превышает стехиометрическое, поэтому после отделения сырья от продуктов проводят рециркуляцию.

При большом содержании металлов (V, Ni, Mg, Fe, реже Co, Se) в тяжелых фракциях (до 200–300 млн<sup>-1</sup>), металлы могут отлагаться на катализаторах и отравлять их. Поэтому необходимо перед гидродесульфуризацией провести гидродеметаллизацию. Ее осуществляют в движущемся или неподвижном слое (специальный форконтактный реактор) или в основном стационарном слое катализатора (верхняя часть реактора гидродесульфуризации). Кроме Al—Co—Mo- или Al—Ni—Mo-катализаторов гидроочистки для деметаллизации применяют также дешевые адсорбенты, например оксиды Fe и Si, обладающие большой сорбционной емкостью по отношению к металлам.

Перед гидроочисткой сырье и водородсодержащий газ нагревают в трубчатых печах, смешивают и после деметаллизации вводят в основной реактор. Реакторов может быть несколько. Полученный гидрогенизированный продукт отделяют от водородсодержащих и углеводородных газов в сепараторах высокого и низкого давления с последующей ректификацией и очисткой газов от H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O.

Реакторы с неподвижным слоем бывают многосекционными. Поскольку реакция гидродесульфуризации – экзотермическая, смесь между секциями охлаждают дополнительно подаваемым водородом.

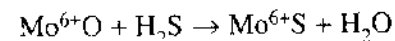
Применяют также гидродесульфуризацию в движущемся и в кипящем слое катализатора. В случае кипящего слоя катализатор удерживается во взвешенном состоянии с помощью восходящих потоков водородсодержа-

щего газа и жидкости (свежее сырье и циркулирующий гидрогенизат), причем все три фазы равномерно распределены в реакционном объеме. Активность катализатора поддерживается постоянным вводом свежего и удалением отработанного катализатора.

**Катализаторы.** Наиболее распространены катализаторы гидродесульфуризации, основанные на оксидах Co (или Ni) и Mo (или W), нанесенных на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или углерод. В процессе гидроочистки оксиды восстанавливаются и превращаются в сульфиды. Никель дешевле кобальта и обеспечивает более высокую скорость гидрирования, но способствует перегидрированию, что приводит к повышенному расходу водорода и снижению октанового числа продуктов. Вольфрам по каталитическим свойствам похож на молибден, но дороже последнего. Активны также Ru, Re, но они дороги.

Катализаторы обычно готовят пропиткой носителя солями: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и нитратами Co или Ni с последующими сушкой, прокалкой на воздухе при 500–550 °С и сульфидированием. Содержание активного компонента зависит от удельной поверхности носителя. При удельной поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200–250 м<sup>2</sup>/г на него удается нанести 8–11% молибдена. Соотношение Co:Mo изменяется в пределах от 0,1 до 1,0. Это соотношение зависит от последовательности пропитки носителя солями. Добавка WO<sub>3</sub> к Co—Mo-катализатору оказывает промотирующий эффект. Вольфрам способствует изменению координации Mo от октаэдрической к тетраэдрической и облегчает его восстановление.

Сульфидирование молибденсодержащих катализаторов приводит к замещению атомов кислорода на серу



и образованию мостиковых связей Al—O—Mo—SH или Al—O—MoS<sub>2</sub>. Формирующиеся при этом первоначальные частицы содержат всего по семь атомов Mo. Продолжительное сульфидирование при 300 °С приводит к восстановлению Mo<sup>6+</sup> до Mo<sup>4+</sup> и к образованию, по данным электронной микроскопии, плоских гексагональных частиц MoS<sub>2</sub> размером менее 3 нм, удерживаемых на поверхности связями Al—O—Mo перпендикулярно поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 400 °С связи Al—O—Mo разрываются, частицы MoS<sub>2</sub> укрупняются и располагаются параллельно поверхности. Чем меньше средние размеры частиц MoS<sub>2</sub> или WS<sub>2</sub>, тем выше активность катализатора.

Природа носителя, по-видимому, не очень сильно влияет на конечные формы оксидов и сульфидов Mo и W. Чаще оказывается, что Mo/C активнее, чем Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После сульфидирования MoS<sub>2</sub> образует на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пла-



стинки, а на углеводе – трехмерные структуры. Это объясняется более сильным взаимодействием оксидного предшественника с поверхностью  $Al_2O_3$ , чем с углеводом.

В системе  $Co-Mo-S/Al_2O_3$ , по данным электронной микроскопии, ЯМР и EXAFS, основной активной фазой являются пластинки  $MoS_2$  размером 1–1.5 нм с координационным числом Mo 4 или 5. По ребрам пластинок располагаются атомы Co. При большом содержании Co образуется фаза  $Co_9S_8$ . После длительной работы катализатора возникает сплошная фаза  $MoS_2$ , что приводит к дезактивации последнего.

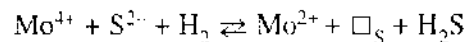
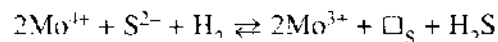
Для объяснения роли отдельных сульфидных фаз длительное время господствовала модель контактного синергизма (или «remote control» по Б. Дельмону). Согласно этой модели, водород активируется на фазах  $Co_9S_8$  или NiS, а гидрируемое вещество (в лабораторных исследованиях – тиофен) – на фазе  $MoS_2$ . Между этими фазами осуществляется спилловер водорода.

В последнее время в работах Х. Топсё и других, по данным, полученным с применением большого количества физических методов, возобладало мнение о том, что фазы  $Co_9S_8$  и NiS, по-видимому, не играют особой роли в процессе гидродесульфуризации. Было обнаружено образование некоей «Co–Mo–S-фазы», в которой атомы Co расположены на боковых гранях или ребрах микропластинок  $MoS_2$ . Координационное число Co, по данным EXAFS, равно 4 или 5. Катализатор  $MoS_2/Al_2O_3$  после сульфидирования совершенно не подвержен дезактивации. Оптимальное соотношение между Co и Mo определяется именно расположением атомов Co по краям пластинок  $MoS_2$ . При большом содержании кобальта все его количество может разместиться по краям  $MoS_2$ .

В Ni–W-катализаторе гидроочистки после сульфидирования образуются разупорядоченная фаза  $WS_2$  и ионы  $Ni^{2+}$  и  $Ni^{3+}$ , но не фаза NiS. Более высокая активность катализатора Ni–W/C по сравнению с Ni–W/ $Al_2O_3$  вызвана, как полагают, тем, что в первом случае активный Ni связан с шестью атомами S. Основное преимущество использования углевода в качестве носителя заключается, по-видимому, в том, что он, в отличие от  $Al_2O_3$ , не обладает кислотными свойствами и не подвергается закоксовыванию.

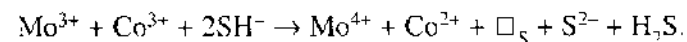
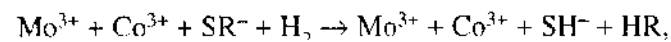
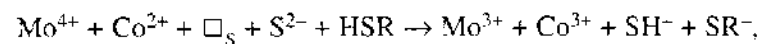
Роль кобальта (никеля) в смешанном катализаторе может быть двойной. По одним предположениям, кобальт (или никель) способствует восстановлению  $MoO_3$  или  $WO_3$  и стабилизирует микрочастицы  $MoS_2$ , не давая им спекаться. Другие авторы считают, что главная роль кобальта заключается в том, что он активирует водород. Имеются также данные, что кобальт (или никель) ускоряет сульфидирование  $MoO_3$  и подавляет дезактивацию катализатора после сульфидирования.

**Механизм.** Наиболее распространенный механизм гидродесульфуризации включает образование анионных вакансий в сульфидном слое и последующее их заполнение серой из серосодержащего соединения, например тиофена. Молекула тиофена адсорбируется перпендикулярно поверхности. Вакансии могут изначально присутствовать в фазе  $MoS_2$ , вероятнее всего на краях пластинок, либо образовываться при восстановлении сульфида водородом:



Пнизковалентные формы Mo, действительно, были обнаружены методами ИК- и ЭПР-спектроскопии. В условиях катализа было также обнаружено образование S–H-групп и серы в виде  $S^-$  или  $(S-S)^{2-}$ . Дисульфидные группы, расположенные, возможно, на ребрах  $MoS_2$ , могут участвовать в активации водорода:  $S_2^{2-} + H_2 \rightarrow 2SH^-$ .

А.Н. Старцев предложил другую модель. По его мнению, атомы Co (Ni) могут непосредственно участвовать в формировании активного центра или соседствовать с вакансией у краевого атома молибдена. Наблюдались корреляция между количеством атомов кобальта в катализаторе и числом краевых атомов Mo. По данным EXAFS, вакансии образуются вблизи атомов кобальта. Это подтверждено, в частности, экспериментами по адсорбции селенофена (аналог тиофена). Вакансии, имеющиеся в фазе  $Co_xMo_{1-x}S_{2\pm\delta}$ , участвуют в следующих реакциях:



Изучение В.В. Розановым механизма гидродесульфуризации методами ТПР и ТПД тиофена, дигидротиофена и бутантиола показало, что на  $Mo/Al_2O_3$  и  $Co-Mo/Al_2O_3$  эти спектры очень похожи, но на  $Co-Mo/Al_2O_3$  сдвинуты в сторону более низких температур. В то же время на  $Co/Al_2O_3$  вид спектров был совершенно другим и большинство продуктов, выделяющихся в условиях ТПР на первых двух системах, в этом случае не образовывалось. Эти результаты подтверждают традиционную точку зрения, согласно которой тиофен адсорбируется на анионной вакансии  $MoS_2$ , а водород активируется на кобальте. Нельзя сказать, находятся ли Co- и Mo-центры на разных фазах или в различных кристаллографических позициях в одной фазе, но, по-видимому, пространственно они не разделены.

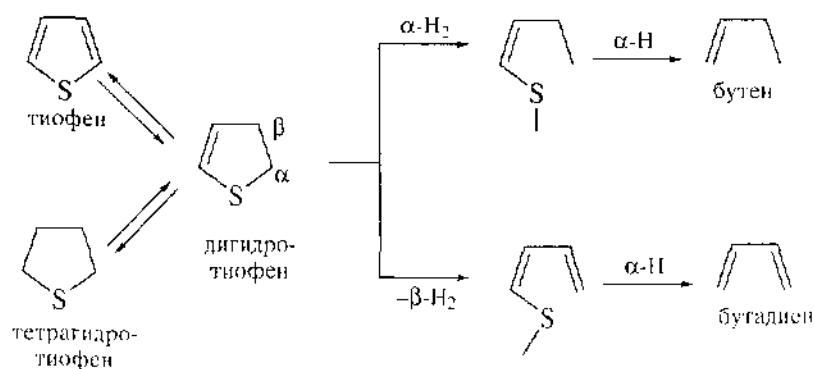
Десорбция тиофена при низких температурах, свойственная всем катализаторам, происходит, скорее всего, из слабосвязанного  $\pi$ -адсорбированного состояния. Высокотемпературная десорбция тиофена, характерная для  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , по-видимому, относится к дегидрированным формам. Прочное удерживание молекулы поверхностью в таких случаях обеспечивается как связью атома серы, так и  $\sigma$ -связями (возможно, несколькими) атомов водорода в кольце. При дефиците поверхностного водорода лимитирующей стадией десорбции тиофена может быть взаимодействие таких комплексов с атомами водорода.

Для того чтобы протекала десульфуризация, адсорбированную молекулу серосодержащего соединения следует активировать. Для этого необходимы, во-первых, образование достаточно прочной связи атома серы с поверхностью и, во-вторых, создание окружения реагирующей молекулы серосодержащего соединения атомами водорода, расположенными достаточно близко от нее. В режиме ГПР формирование такого комплекса с подвижным водородом может происходить при участии водорода по механизму обратного спилловера водорода с носителя.

Совпадение кинетических параметров образования  $\text{C}_4$ -углеводородов из тиофена и тетрагидротиофена свидетельствует о том, что гидродесульфуризация на  $\text{Mo}$ - и  $\text{Co}$ - $\text{Mo}$ -катализаторах идет через одни и те же интермедиаы, которыми могут быть дигидротиофены. Более легкая десульфуризация тиолов по сравнению с десульфуризацией тиофена и тетрагидротиофена может свидетельствовать о том, что разрыв второй связи  $\text{C}-\text{S}$  в поверхностных интермедиаах не является лимитирующей стадией всего процесса гидродесульфуризации.

Отсутствие бутадиена в продуктах десульфуризации бутантиола, в отличие от десульфуризации тетрагидротиофена и тиофена, указывает на то, что поверхностный бутантиолат не может быть промежуточным соединением при гидродесульфуризации тиофена и тетрагидротиофена, по крайней мере при низком давлении  $\text{H}_2$  в газовой фазе.

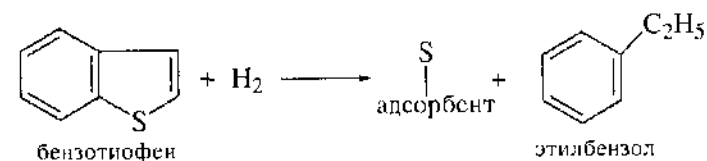
Предложена следующая обобщенная схема механизма гидродесульфуризации:



Согласно этой схеме, тиофен и тетрагидротиофен могут взаимно превращаться друг в друга. При этом промежуточным соединением является дигидротиофен. В зависимости от давления водорода и температуры реакции равновесие может быть сдвинуто в сторону тиофена или тетрагидротиофена. Из промежуточного дигидротиофена в результате двухстадийного  $\alpha$ -гидрирования углерода с одновременным разрывом  $\text{C}-\text{S}$ -связи может образовываться бутен, а в результате  $\beta$ -элиминирования на первой стадии и  $\alpha$ -гидрирования на второй – бутадиен. Можно полагать, что реакции гидрирования–дегидрирования протекают на центрах одного типа, а гидродесульфуризация – на центрах другого типа. Лимитирующей стадией всего процесса является разрыв связи  $\text{C}-\text{S}$ .

**Адсорбционная десульфуризация.** Существующие способы гидродесульфуризации не позволяют достичь жестких норм на серу, предлагаемых к 2005–2010 гг. Предстоит развитие топливных элементов, в этом случае требования к чистоте топлив должны быть еще выше: чтобы предотвратить отравление электродов, содержание серы должно быть ниже  $1 \text{ млн}^{-1}$ . Достижению столь малых остаточных содержаний серосодержащих органических соединений препятствуют термодинамические ограничения. Кроме того, в условиях гидроочистки происходит нежелательное гидрирование олефинов, снижающее октановое число на 5–10 пунктов.

В 2002 г. фирма «Филипс Петролеум» объявила, что наибольших степеней десульфуризации можно добиться, используя не каталитический, а адсорбционный метод. В этом методе сера связывается при низкой температуре и обычном давлении с атомом металла, введенным в адсорбент:



При этом олефины и ароматические углеводороды проходят через адсорбент, не реагируя с ним. Адсорбент очищает топливо от  $500 \text{ млн}^{-1}$  серы до менее  $1 \text{ млн}^{-1}$ . После насыщения серой адсорбент регенерируют, промывая его полярным растворителем. Другой вариант: сжигание серы из адсорбента до  $\text{SO}_2$  с поглощением последнего. Водород для этого метода не требуется и сероводород не образуется.

## 10.8. ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

К нефтехимии (нефтехимическому синтезу), в отличие от нефтепереработки, принято относить превращения фракций нефти, следующие за ее

первичной переработкой, в целях получения полезных продуктов. Разделение процессов на нефтехимию и нефтепереработку, так же как на химическую и нефтехимическую промышленность, является условным.

**Производство индивидуальных углеводородов.** Обычно к нефтехимическим процессам относят процессы получения индивидуальных углеводородов. В основном получают более реакционноспособные олефины и ароматические углеводороды как сырье для дальнейших превращений; последние чаще относят уже к химической промышленности. Ежегодное производство углеводородов растет со скоростью 3,5% для этилена, 5,5% для пропилена, более 8% для высших олефинов, 6% для *n*-ксилола. Показатели производства важнейших углеводородов в 1998 г. и прогнозы на 2010 г., согласно Г. Мартиню, приведены в табл. 10.5.

Главным источником этилена является паровой крекинг этана (40%) или высших углеводородов. Перспективен каталитический процесс МТО, рассмотренный нами в разд. 6.7. Окислительное дегидрирование этана в этилен имеет больше шансов на успех, чем окислительная конденсация метана в этилен (см. разд. 11.5).

Более 60% пропилена получают при паровом крекинге нефти (бензиновые фракции, выкипающие ниже 180 °С). В дальнейшем проектируется получение пропилена из продуктов каталитического крекинга. Для этого предлагают усовершенствование технологии в целях создания глубокого каталитического крекинга с большим выходом легких углеводородов. Если требуется пропилен в местах, где нет процессов каталитического крекинга, перспективны дегидрирование и окислительное дегидрирование; последнее пока не осуществлено. Возможным путем увеличения ресурса пропилена является также каталитический метатезис (диспропорционирование) этилена и бутена-2, например, на рениевом катализаторе, а также процесс МТО, рассмотренный нами в разд. 6.7.

Бутен-1 экстрагируют из фракции  $C_4$ . Его получают также димеризацией этилена на гомогенном Ni-катализаторе. Высшие  $\alpha$ -олефины синтезируют олигомеризацией этилена (только  $\alpha$ -олефины с четным числом атомов C). Синтез Фишера-Тропша (см. разд. 11.4) может дать  $\alpha$ -олефины с любым числом атомов C, но их очистка – достаточно трудный процесс.

Таблица 10.5. Мировое производство углеводородов (млн т/год) по Г. Мартиню

Углеводород	1998 г.	2010 г.*	Углеводород	1998 г.	2010 г.*
Этилен	80	120	Бензол	27	40
Пропилен	45	82	Толуол	13	21
Бутен-1	0.8	1.4	<i>n</i> -Ксилол	14	30
Высшие $\alpha$ -олефины	1.0	2.2			

\*Прогноз.

Среди ароматических углеводородов 60% получают при каталитическом риформинге нефти. При этом образуется фракция БТК: бензол–толуол–ксилолы. Другой метод получения ароматических углеводородов (25% от их общего производства) – паровой крекинг нефти. Для повышения выхода бензола и толуола применяют модификацию риформинга с катализатором Pt–Ba–K/цеолит L. Перспективны также катализаторы Ga/цеолит MFI.

Из трех ксилолов большое применение находит только *n*-ксилол. Поэтому разработаны процессы изомеризации двух других ксилолов в *n*-ксилол на цеолитных катализаторах. Иная возможность – диспропорционирование толуола на бензол и ксилолы. Большой трудностью в получении индивидуальных ксилолов является их разделение. Т. кип. *n*-ксилола 138.1 °С, *o*-ксилола 144.4 °С и *m*-ксилола 139.1 °С. Из-за такой близости температур кипения их разделение дистилляцией практически невозможно. Поэтому применяют адсорбционное разделение на цеолитах или фракционную кристаллизацию.

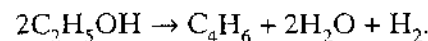
Реакции каталитического дегидрирования алканов и олефинов являются основными реакциями получения ряда мономеров  $C_4$ – $C_6$ , а также высших линейных олефинов, требующихся для получения ПАВ. Эти реакции имеют три недостатка, связанных с условиями равновесия:

1) эндотермичны и требуют для своего протекания высоких температур, поэтому дегидрирование – очень энергоемкий процесс;

2) протекают с увеличением объема, поэтому их нельзя применять при высоких давлениях; предпочтительнее низкие давления, даже ниже атмосферного;

3) при высоких температурах происходят крекинг и интенсивное коксообразование на поверхности катализатора, что вызывает необходимость окислительной регенерации катализатора. При 527 °С и атмосферном давлении равновесный выход этилена равен 9%, пропилена – 23%, бутиленов – 48%, изобутилена – 44%, гексенов – 72%.

**Получение бутадиена из спирта.** В истории катализа особое место занимает разработка катализатора и процесса синтеза бутадиена-1,3 (дивинил)  $C_4H_6$  из этилового спирта.

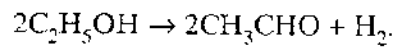


Бутадиен является одним из важнейших мономеров, образующих при полимеризации каучук. В 1926–1928 гг. С.В. Лебедев разработал эффективный катализатор для этой реакции. В основу разработки была положена глубокая идея о том, что реакция состоит из стадий дегидратации, дегидрирования и конденсации и что активный и селективный катализатор должен быть получен при сочетании катализаторов каждой из этих стадий. Луч-

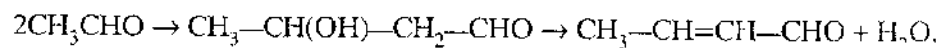
шим катализатором оказалась система, включавшая кислотный катализатор дегидратации – смесь глины и диатомита, катализатор дегидрирования – электропроводящий оксид ZnO и основной оксид MgO – катализатор конденсации. На основе найденного Лебедевым катализатора был разработан первый в мире крупнотоннажный процесс получения синтетического каучука (СК). (На создание этого процесса был объявлен всесоюзный конкурс.) Полученный бутадиен подвергали полимеризации в бутадиеновый СК на натриевых катализаторах. В 1932 г. был очень быстро пущен первый в мире завод СК в Ярославле, а затем и в других городах СССР.

Представляет интерес то, что во время войны немцы заняли на несколько дней г. Ефремов, в котором был завод СК, и захватили большую партию катализатора, но не смогли воспроизвести его состав. При анализе они обнаружили в катализаторе большое число различных элементов. В катализаторе Лебедева использованы глина и диатомит определенного месторождения, а немцы не знали их состава.

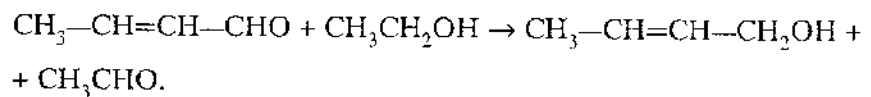
Первой стадией превращения этилового спирта в бутадиен является дегидрирование.



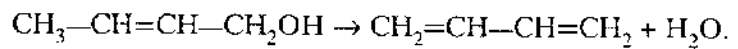
Далее образуется кротоновый альдегид



который в присутствии этилового спирта восстанавливается до кротилового спирта



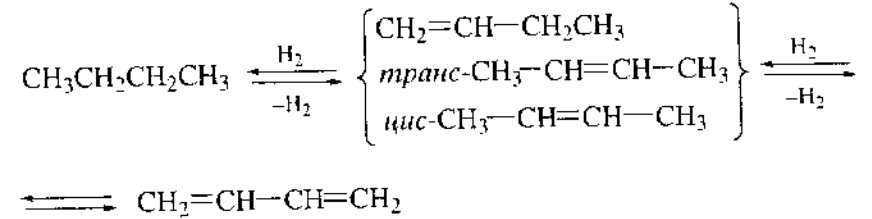
Кротиловый спирт дегидратируется с изомеризацией в бутадиен.



Заводы, производящие СК по методу Лебедева, успешно работали во время войны и несколько десятилетий после войны.

**Получение бутадиена дегидрированием бутана и бутенов.** Начиная с 1950–1960-х годов перешли к более экономичному способу получения бутадиена – каталитическому дегидрированию *n*-бутана или бутенов, которые выделяют из газов нефтепереработки или из попутных газов. Бутадиен выделяют также из газов пиролиза. Мировое производство бутадиена составляет ~8 млн т/год. Дегидрирование *n*-бутана в бутадиен является по-

следовательной обратимой эндотермической реакцией.



Тепловой эффект  $\Delta H$  обеих стадий равен 134 кДж/моль. На рис. 10.7 приведены температурные зависимости равновесных степеней превращения *n*-бутана в *n*-бутены при разных давлениях, а на рис. 10.8 – то же для превращения *n*-бутенов в бутадиен. Как показывают эти кривые, при атмосферном давлении даже при 650 °С равновесная конверсия бутана в бутены не превышает 70%, а конверсии бутенов в бутадиен – 30%. При повышении температуры и снижении давления степень конверсии возрастает. Однако при повышении температуры протекают нежелательные реакции распада молекул C<sub>4</sub> до C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> и реакции уплотнения с образованием кокса, который приходится время от времени выжигать. Оптимальные температуры первой реакции – от 500 до 600 °С, второй реакции – от 600 до 700 °С.

В двухстадийном процессе на первой стадии бутан дегидрируется в буге-

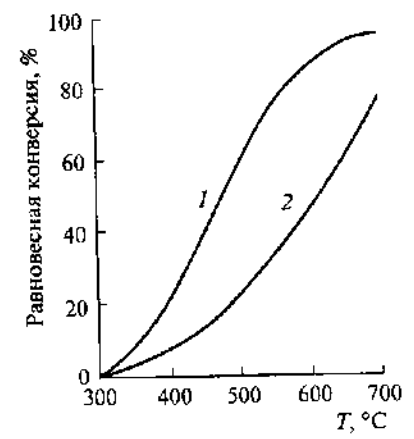


Рис. 10.7. Равновесная конверсия *n*-бутана в *n*-бутены в зависимости от температуры при различных давлениях  
Давление, МПа: 1 – 0,01, 2 – 0,1

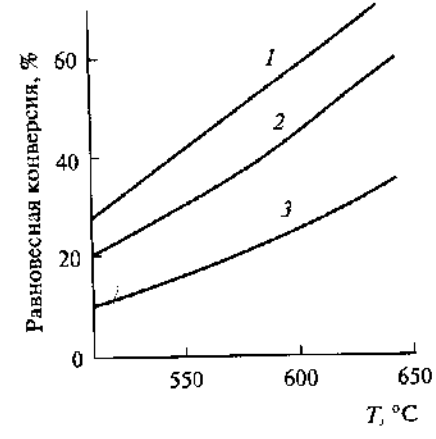


Рис. 10.8. Равновесная конверсия *n*-бутенов в бутадиен в зависимости от температуры при различных давлениях  
Давление, МПа: 1 – 0,0124, 2 – 0,025, 3 – 0,1

ны в кипящем слое катализатора  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  при 560–600 °С и атмосферном давлении; выход бутенов составляет 28–30%, суммарный выход  $C_4H_8 + C_4H_6$  – 30–34%. Благодаря интенсивному перемешиванию процесс протекает в изотермических условиях. Бутилены выделяют экстрактивной ректификацией с ацетоном или диметилформамидом. Закоксованный катализатор поступает в регенератор, в который подают воздух и топливный газ. После регенерации катализатор с помощью пневмоподъемника подают в реактор.

Сильнейшим ядом для алюмохромовых катализаторов является вода. Поэтому сырье необходимо тщательно очищать от влаги. Отравляющее действие воды объясняют блокировкой или окислением активных центров. При удалении воды активность катализатора восстанавливается. Окисление  $Cr_2O_3$  до  $CrO_3$  происходит и при его регенерации. В восстановительной реакционной среде протекает восстановление катализатора.

На второй стадии бутены разбавляют перегретым водяным паром в соотношении 1:10 и дегидрируют в адиабатическом реакторе при 600–660 °С, давлении атмосферном или несколько выше атмосферного и малых временах контакта (0.1–0.2 с), чтобы избежать полимеризации бутадиена; выход 33–40%. Применяют катализаторы двух типов: железо-хромовый (90%  $Fe_2O_3$ , 6%  $K_2CO_3$ , 4%  $Cr_2O_3$ ) или кальций-никель-фосфатный (КНФ)  $Ca_3Ni(PO_4)_3$  с добавкой 2%  $Cr_2O_3$ . Использование смеси бутена с водяным паром позволяет поддерживать необходимую температуру, свести к минимуму скорость отложения кокса и понизить парциальное давление углеводорода в соответствии с условиями равновесия. Катализатор периодически регенерируют, обрабатывая его воздушно-паровой смесью. Бутадиен выделяют экстракцией и ректификацией с безводным ацетонитрилом (или метилформамидом) или хемосорбцией водно-аммиачным раствором  $CH_3COONH_4$ .

Для борьбы с коксом иногда добавляют в сырье небольшие (5–12 млн<sup>-1</sup>) количества  $H_2S$ , который переводит свободный никель в Ca–Ni–P-катализаторе в NiS и тем самым препятствует коксоотложению. В смесь вводят также небольшие количества кислорода.

Преимуществом двухстадийного процесса является возможность создания на каждой стадии оптимальных условий реакции, обеспечивающих максимальную селективность и максимальный выход бутенов и бутадиена.

В одностадийном процессе Гудри (вакуумное дегидрирование) бутан или бутены, предварительно нагретые до 620 °С, пропускают через неподвижный слой катализатора (18–20%  $Cr_2O_3$ , нанесенный на таблетки  $Al_2O_3$ , к которому для придания дополнительной теплоемкости добавляют инертный материал). Температура процесса 620–700 °С, давление от 10 до 20 кПа (т.е. значительно ниже атмосферного), время контакта – ~0.2 с. В установ-

ку входит несколько (до восьми) параллельно работающих реакторов, действующих в адиабатическом режиме. Каждый реактор работает в течение 5–10 мин, по окончании цикла реакционную смесь подают в другой реактор. После прекращения подачи этой смеси отложения кокса выжигают током воздуха, что приводит к нагреванию катализатора. Далее катализатор вакуумируют, восстанавливают и на него снова подают реакционную смесь. Полный цикл длится от 15 до 30 мин. Бутадиен выделяют из смеси, а бутены и непрореагировавший бутан снова подают в цикл. Общий выход бутадиена из бутана составляет ~60%.

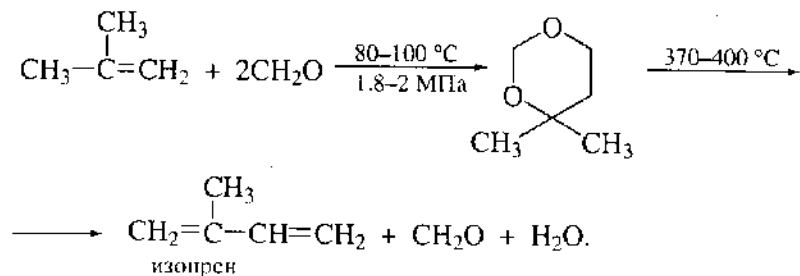
Основными достоинствами одностадийного процесса дегидрирования бутана в бутадиен являются упрощение схемы производства, снижение расходного коэффициента по сырью и уменьшение энергетических затрат. Недостатки процесса заключаются в коротких циклах контактирования, что требует сложной автоматики, и в низком выходе бутадиена за проход. В другом варианте реакционной схемы применяют серию адиабатических реакторов с движущимся слоем катализатора. Теплота реакции передается газу с помощью нагрева печи между реакторами. После выхода из реакторов катализатор подают в регенератор и затем снова в первый реактор.

В 1960-х годах в СССР (и России) действовало более 30 установок по дегидрированию с кипящим слоем, разработанных в Научно-исследовательском институте мономеров для синтетического каучука (НИИМСК, Ярославль, Г.Р. Котельников). В настоящее время процесс усовершенствован фирмой «Снампрожетти» (Италия). Реакция протекает при 550–600 °С и 120–150 кПа на алюмохромовом катализаторе. Тепло реакции передается благодаря теплоемкости твердого катализатора, циркулирующего от верхней части реактора в нижнюю часть регенератора и обратно с помощью тока сырья, азота или воздуха. В специальных циклонах или скрубберах газ очищают от катализатора. Селективность процесса – очень высокая (выше 90%) и реакция протекает до термодинамического равновесия.

Алюмохромовый катализатор – почти единственный катализатор, применяемый в промышленности. Его структуре посвящено большое количество работ. Ионные радиусы  $Al^{3+}$  (0.057 нм) и  $Cr^{3+}$  (0.064 нм) близки. Оксид хрома  $\alpha-Cr_2O_3$  изоморфен с корундом  $\alpha-Al_2O_3$  и образует твердые растворы во всем интервале концентраций. Однако алюмохромовый катализатор получают прокаливанием солей хрома, нанесенных на  $\gamma-Al_2O_3$ , при более низких температурах, когда образование твердого раствора не завершено. В результате при малых концентрациях  $Cr_2O_3$  концентрируется преимущественно на поверхности.

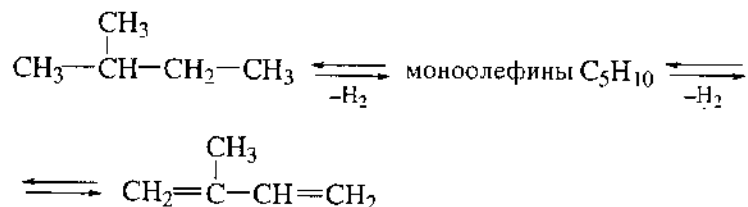
Согласно магнитным измерениям и спектрам ЭПР, в системе  $Cr_xAl_{2-x}O_3$  можно различить магнитоконцентрированную  $\beta$ -фазу, ЭПР-спектр которой уширен в результате диполь-дипольного взаимодействия, и магнито-

2. Конденсацией изобутена и формальдегида через промежуточное образование диметилдиоксана, разработанной М.С. Немцовым,



Катализатором первой стадии является серная кислота, катализатором второй стадии – фосфат кальция. Выход изопрена 43–46%.

3. Каталитическим дегидрированием изопентана

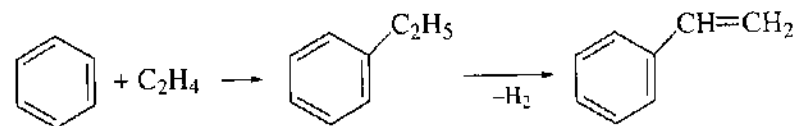


При дегидрировании изопентана в качестве примесей образуются также пиперилен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  и циклопентадиен. Эти примеси нежелательны, и требуется специальная очистка, чтобы избавиться от них.

Последний способ наиболее распространен в России. В отличие от дегидрирования *n*-бутана, в случае изопентана используют только двухстадийный метод дегидрирования. Одностадийный процесс не получил применения вследствие образования большого количества пиперилена (до 10–15%) и кокса. На первой стадии в кипящем слое алюмохромового катализатора при 530–610 °С образуются пентены, выход 28–33%. На второй стадии изопентены, разбавленные перегретым водяным паром, дегидрируются в стационарном слое Cr–Ca–Ni-фосфатного катализатора при 550–650 °С; выход 33–34%. Вследствие большой склонности изопрена к полимеризации на второй стадии вводят специальные ингибиторы.

**Дегидрирование этилбензола в стирол.** Стирол  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$  применяют для получения полистирола и различных сополимеров. Мировое производство полистирола – более 15 млн т/год. Стирол получают в двухста-

дийном процессе: алкилирование бензола этиленом и последующее дегидрирование этилбензола в стирол.

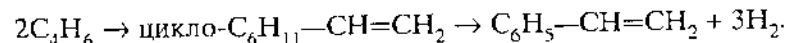


В первой стадии – алкилировании – процесс протекает в жидкой фазе в присутствии катализаторов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или, в основном,  $\text{AlCl}_3$  при 90–130 °С и давлении ~0.5 МПа. Начиная с 1970-х годов стали успешно применять гетерогенные катализаторы. Фирма «Мобил» применила жидкофазное алкилирование в присутствии цеолита MFI и других цеолитов.

Вторая стадия – дегидрирование этилбензола в стирол – осуществляется в газовой фазе в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , промотированного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , KOH (NaOH) или  $\text{V}_2\text{O}_5$ , при 580–650 °С. Хотя катализатор имеет низкую удельную поверхность, на больших частицах заметно диффузионное торможение. Малые частицы увеличивают перепад давления по слою. В промышленности используют гранулы катализатора размерами 0.4–0.6 см.

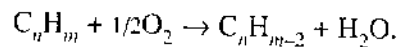
Процесс проводят в адиабатическом или изотермическом режиме. В первом случае энергоносителем служит перегретый до 800–900 °С водяной пар, который смешивают с парами этилбензола в соотношении (10–14):1. Полученная смесь поступает на катализатор с температурой 640 °С и уходит из зоны реакции с температурой 590 °С. Часто используют два адиабатических реактора с неподвижным слоем, между которыми производят дополнительный нагрев. При конверсии от 40 до 60% выход стирола составляет ~90%. В качестве побочного продукта образуется некоторое количество толуола.

Реже применяют изотермический процесс. Его проводят в трубчатом реакторе при 580–610 °С; тепло в этом случае подводят путем непрямого теплообмена реакционной массы с теплоносителем (дымовые газы, расплавы солей), что позволяет регулировать температуру реакции. Полученный стирол очищают вакуумной перегонкой с добавлением труднолетучих ингибиторов полимеризации. В последнее время разработан процесс дегидрирования этилбензола при давлении ниже атмосферного. Используют также мембранные технологии. Разработан и новый процесс получения стирола через димеризацию бутадиена в винилциклогексан и дальнейшее дегидрирование его в стирол.



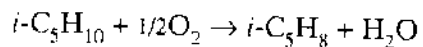
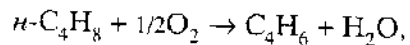
## 10.9. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Недостатки прямого дегидрирования – необходимость высоких температур и низких давлений, эндотермичность и, следовательно, высокая энергоемкость, закоксовывание катализаторов – снимаются при применении окислительного дегидрирования.



Кислород связывает отщепляющийся водород в виде воды. В результате равновесие смещено в сторону дегидрированных продуктов практически при всех температурах. Будучи введенным вместе с сырьем, кислород может взаимодействовать с коксом на поверхности и таким образом поддерживать постоянную активность катализатора. Первые сведения об окислительном дегидрировании появились в конце 1950-х – начале 1960-х годов. В конце 1970-х годов началось промышленное применение. Пока еще окислительное дегидрирование не вытеснило прямое дегидрирование, хотя оценки показывают более низкую себестоимость продукта окислительного дегидрирования.

**Окислительное дегидрирование олефинов.** Процессы окислительного дегидрирования олефинов



на оксидных катализаторах протекают при значительно более низких температурах (400–550 °С) и более высоких парциальных давлениях олефина, чем обычное дегидрирование. На селективность процесса благоприятно влияет разбавление олефина парами воды. Соотношение  $O_2:H_2O:бутены$  для разных вариантов процесса равно 1:(6–50):1, объемная скорость – 400–600 ч<sup>-1</sup>. Выход бутадиена составляет 50–70% при селективности до 90%. Для окислительного дегидрирования изопентенов в изопрен показатели хуже. Себестоимость бутадиена, полученного методом окислительного дегидрирования бутенов, на 20–25% ниже, чем при прямом дегидрировании, но выше капитальные затраты. В США в конце XX в. более 50% бутадиена получали методом окислительного дегидрирования. Недостатком процесса является его взрывоопасность.

В качестве катализаторов окислительного дегидрирования применяли различные сложные оксидные катализаторы. Среди них используемые в промышленности катализаторы прямого дегидрирования углеводородов: железо-цинк-хромовый (К-16) и кальций-никель-фосфатный, промотированный хромом (КНФ).

На первом из них при 570–590 °С и соотношении  $C_4H_8:O_2 = 1:(0.2-0.3)$  достигается выход бутадиена 36–38% при 80%-й селективности. Кислород вводят секционно, что улучшает показатели по сравнению с бескислородным дегидрированием. Роль кислорода здесь сводится главным образом к окислительной регенерации (реокисление).

На катализаторе КНФ выход бутадиена и селективность составляют 43 и 84% соответственно при 580 °С и соотношении  $C_4H_8:O_2:H_2O = 1:1:20$ . Эти величины на 3–4% превышают выходы и селективность для прямого дегидрирования на том же катализаторе. И здесь главное преимущество окислительного дегидрирования заключается в выжигании кокса. Кроме того, снижается температура реакции и появляется возможность использовать те же реакторы, что и в прямом дегидрировании.

Специально приготовленные катализаторы показали лучшие результаты. Фирма «Филипс Петролеум» реализовала процесс на фосфатах железа, промотированных оксидами Ni и Co, в близких к указанным условиях: при 590 °С и соотношении компонентов  $C_4H_8:H_2O:O_2 = 1:(30-50):1$  в адiabатическом реакторе. Очень большое разбавление водяным паром служит для отвода тепла. Выход бутадиена составляет 70–75% при селективности 88–92%. Благодаря повышенному давлению (0.6 МПа) отпадает необходимость компримирования контактного газа перед его разделением.

Близок по параметрам и процесс «Оксо-D» фирмы «Петротекс» на ферритах Mg, Zn, Cd, Ni, Ca или их смесях, промотированных фосфором или цирконием. Процесс широко применялся в промышленности США. Детальное изучение Ni-Fe-катализатора показало, что за окислительное дегидрирование ответственна шпинельная фаза  $NiFe_2O_4$ , а в Fe-Mn-катализаторах – шпинель  $Fe[MnFe]O_4$ . Реакция «зажигается» при 345–360 °С и температура поднимается до 570–590 °С. Реакцию в этом случае ведут при некотором недостатке кислорода; соотношение  $O_2:H_2O:C_4H_8 = (0.5-0.65):12:1$ . Конверсия бутенов несколько ниже (65–70%), а селективность выше (93%), чем в процессе фирмы «Филипс Петролеум».

На ряде катализаторов можно провести окислительное дегидрирование олефинов в значительно более мягких условиях. На железо-сурьмяном катализаторе процесс протекает при 400 °С с конверсией бутена-1 83% и селективностью 83%. Активной фазой является антимонат железа  $FeSbO_4$ . В этом случае окислительное дегидрирование протекает по стадийному окислительно-восстановительному механизму.

Согласно Т.Г. Алхазову, сложные катализаторы окислительного дегидрирования олефинов должны включать сильно изомеризующие оксиды, обеспечивающие селективность изомеризации бутена-1 в бутен-2 не менее 65–70% (оксиды Mo, Sb, P, W и V) и умеренно окисляющие оксиды с селективностью в глубоком окислении бутена-1 не выше 75% (оксиды In, Bi, Cr, Sn

и Mn). Слабо изомеризующие и сильно окисляющие оксиды непригодны для окислительного дегидрирования.

К числу подобных систем относится, например, молибдат висмута, рассмотренный нами в разд. 8.7 как катализатор парциального окисления олефинов в ненасыщенные альдегиды. Оказалось, что он является также активным и селективным катализатором окислительного дегидрирования бутиленов, но при более высокой температуре (450–550 °С), чем температура парциального окисления пропилена в акролеин (350–400 °С). Как и при окислении и окислительном аммонолизе пропилена, в окислительном дегидрировании бутиленов активность  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  сильно возрастает при добавлении  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Максимальной активностью обладают катализаторы состава  $\text{Fe}:\text{Bi}:\text{Mo} = 1:3:6$ . Активность  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  примерно такая же, но селективность много меньше. Процесс окислительного дегидрирования протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса – Ван Кревелена (см. разд. 8.4).

К этой же категории сложных оксидов относят и олово-сурьмяные катализаторы, применявшиеся фирмой BP («British Petroleum»). Они состоят из взаимно растворенных оксидов  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Новых химических соединений выявить не удалось. Sn–Sb-катализаторы работают при более низких температурах (350–450 °С) по сравнению с висмут-молибденовыми, обеспечивая более высокие выход и селективность бутадиена. Кроме того, эти катализаторы без носителя значительно прочнее молибдата висмута.

По мнению многих, перспективным является проведение окислительного дегидрирования методом попеременного окисления–восстановления. В установке НИИМСКА короткие (7–8 мин) циклы контактирования катализатора в кипящем или движущемся слое катализатора с бутиленами сменялись регенерацией катализатора кислородом в другом аппарате с непрерывным транспортом катализатора между аппаратами. При таком варианте процесса значительно снижается выход кислородсодержащих соединений, возрастает селективность по бутадиену и облегчается его выделение. Кроме того, процесс становится взрывобезопасным.

Трудности осуществления отдельного процесса связаны с малым количеством кислорода, снимаемого с его поверхности в процессе дегидрирования. Катализатор (например,  $\text{Bi}-\text{Mo}-\text{O}$ ) может долго работать в качестве переносчика кислорода лишь при неглубокой степени восстановления (при съеме не более  $2 \text{ см}^3 \text{ O}_2$  с 1 г катализатора). Съем больших количеств кислорода приводит к изменению химического состава катализатора, уменьшению его активности и механическому разрушению при многократно повторяющихся циклах окисления–восстановления. Если же сильно увеличить количество катализатора, процесс становится малопродуктивным и экономически невыгодным.

**Окислительное дегидрирование алканов.** В отличие от прямого дегидрирования, одностадийное окислительное дегидрирование алканов, в частности *n*-бутана, значительно менее эффективно, чем дегидрирование соответствующих олефинов. Температура реакции значительно выше (650–700 °С), чем при окислительном дегидрировании олефинов, а селективность значительно ниже. На большинстве катализаторов (оксиды V, Mo, Sb, Co, Ni и др.) выход бутадиена из бутана не превышает 25% при селективности 60%. Большинство индивидуальных оксидов в этих условиях являются катализаторами глубокого окисления.

Сравнительно высокие выходы олефинов и диенов были получены при окислительном дегидрировании алканов на катализаторах на основе V/MgO. На катализаторе V–Mo–O/MgO при 600 °С были достигнуты конверсия бутана 52% и общая селективность 80%, а по выходу бутадиена – до 40%. Еще больших выходов бутадиена и изопрена удавалось добиться на пилотной установке в Киеве (АН УССР, Д.Н. Тменов) при раздельном взаимодействии углеводорода и кислорода с катализатором.

Изучение катализаторов на основе V/MgO с помощью разнообразных физических методов показало, что частицы катализатора содержат небольшие кластеры из 2–3 ионов ванадия. Ионы  $\text{V}^{5+}$  и  $\text{V}^{4+}$  находятся в тетраэдрической и октаэдрической координации, обеспечивают высокие активность и селективность катализаторов. Увеличению содержания ионов  $\text{V}^{5+}$  и  $\text{V}^{4+}$  способствуют введенные промоторы. На основании этих исследований в работах И.П. Беломестных, Г.В. Исагулянца и других (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) были разработаны физико-химические основы приготовления V/MgO-катализаторов, главные из которых заключаются в том, что содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  должно составлять 12%, температура термообработки не должна превышать 550 °С, а из промоторов лучшими являются оксиды Zn, Ca, K.

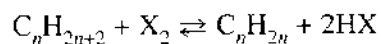
Механизм окислительного дегидрирования на V/MgO не сводится к прямому дегидрированию, а затем к окислению водорода. Исследование кинетического изотопного эффекта  $k_{\text{C-H}}/k_{\text{C-D}}$  показало, что в прямом дегидрировании эта величина равна 6, а в окислительном дегидрировании – 2.8. Очевидно, в окислительном дегидрировании на V/MgO участвует кислород решетки.

На ферритах Mg, Zn и Cr при степени конверсии *n*-бутана 58–60% селективность по бутадиену достигала 82–91%. На  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{CaO}$  были получены конверсия 75% и селективность 95%. Выход изобутилена из изобутана на цинк-фосфатном катализаторе составил 54%, а на  $\text{La}-\text{Ba}-\text{Sm}-\text{O}$  – 32%. При окислительном дегидрировании алканов  $\text{C}_5$  и  $\text{C}_6$ , по имеющимся данным, выходы олефинов значительно ниже термодинамически допустимых из-за одновременного протекания реакций крекинга.



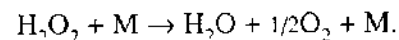
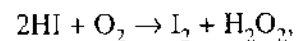
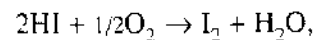
При окислительном дегидрировании высших алканов добавка к V/MgO оксидов Ni и Sb увеличивает селективность по олефинам в 1.5 раза. Многокомпонентный катализатор V—Nb—Sb—Sn—O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал селективность по деценам 60% при степени конверсии 20%.

Существенное улучшение процесса достигается путем применения галогенов, которые являются акцепторами водорода вместо кислорода и одновременно катализируют дегидрирование углеводородов. В качестве акцепторов могут быть использованы хлор, бром и иод. Более разработаны процессы с иодом, который, в отличие от Cl и Br, не образует органических галогенидов.



Температура реакции: 550 °C для дегидрирования *n*-бутана и 500–520 °C для дегидрирования изопентана.

Наиболее эффективным способом регенерации иода является подача кислорода непосредственно в реакционную зону.



Образовавшийся иод может быть связан акцепторами — оксидами металлов CaO, BaO, MgO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — в иодиды, которые одновременно сдвигают равновесие дегидрирования. Иодиды при окислении регенерируют иод. Предложены варианты с кипящим и восходящим потоками акцептора. Трудности промышленной реализации окислительного дегидрирования иодом связаны с необходимостью улавливания и регенерации иода и HI, так как иод значительно дороже бутадиена и изопрена.

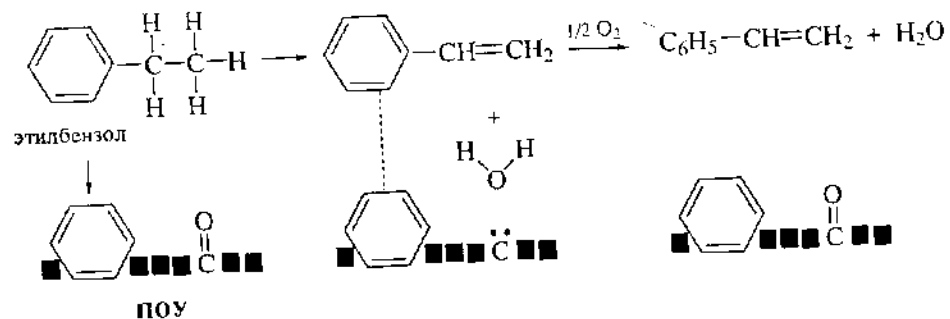
Одностадийное превращение *n*-бутана в бутадиен может быть осуществлено также в присутствии катализатора — смеси галогенидов (иодидов) щелочных и редкоземельных металлов и оксидов, нанесенных на α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кислорода и добавок HI. Роль катализатора при этом заключается в ускорении реокисления HI в I<sub>2</sub>.

**Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол.** Эта реакция в промышленности пока не используется, но ее механизм детально изучен рядом ученых. В качестве катализаторов использовали оксиды W, Nb, Fe, Bi, Mo, Sb, оксид Al, фосфаты щелочно-земельных металлов, молибдаты, нитраты и активные угли. Реакция протекает при 500–700 °C. Выход сти-

рола может достигать 50–70% при селективности 70–90%. На упомянутом выше катализаторе V/MgO при 500 °C была получена селективность 94.5% при конверсии 80%. На Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, промотированном Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>O, при 600 °C наблюдали селективность 94% и конверсию 85.5%.

На примере окислительного дегидрирования этилбензола на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Т.Г. Алязов и А.Е. Лисовский изучили роль углистых продуктов окислительного уплотнения (ПОУ) в окислительном катализе. В ходе реакции активность сначала растет, а затем, при достижении покрытия коксом 8–9% по отношению к массе катализатора, сохраняется постоянной. Расчет показывает, что такое содержание кокса близко к мономолекулярному покрытию. Кислород играет двойную роль: с одной стороны, он участвует в окислительном дегидрировании и способствует образованию ПОУ, с другой — взаимодействует с ними, сжигая до CO и CO<sub>2</sub>. Таким образом, продукты окислительного уплотнения сами являются катализатором окислительного дегидрирования, причем их активность выше, чем активность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В начальной нестационарной стадии процесса стирол образуется на кислотных центрах Льюиса Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и на ПОУ, возникающих при участии этих центров и кислорода. С увеличением степени зауглероженности роль ПОУ возрастает и в стационарном процессе. Оксид алюминия непосредственно в окислительном дегидрировании не участвует, но является носителем для каталитически активных ПОУ. Одной из возможных причин большей каталитической активности продуктов уплотнения по сравнению с чистым Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть большое геометрическое соответствие между структурой ПОУ и этилбензола, вследствие которого на поверхности создаются более высокие концентрации углеводород-кислородных центров, ответственных за образование стирола. Кроме того, кислород из кислородсодержащих групп поверхности, по-видимому, достаточно реакционноспособен для участия в окислительном дегидрировании.



(■ — углеродистый слой).

В последнее время Г. Шлэгль с помощью ряда физических методов доказал, что активный углеродный катализатор, образующийся при окислительном дегидрировании поверх менее активной фазы  $Fe_2O_3$ , представляет собой высокоупорядоченную графитную пленку, на которой также упорядоченно находятся кислородсодержащие группы, например  $X=O$ . Последние, видимо, и участвуют в окислительном дегидрировании.

**Окислительное дегидрирование этана и пропана.** Как уже указывалось, большой рост спроса на этилен и пропилен вызвал к жизни поиски новых методов получения этих олефинов. Среди них – окислительное дегидрирование, при котором в ряде работ были получены выходы, превышающие равновесные для обычного дегидрирования в тех же условиях. Так, выход этилена из этана на оксидных катализаторах  $Mo-V-Nb$  и  $Mo-V-Ta$  при низкой температуре (340–400 °C) составил 21–37.7% (селективность 65–83%), а на оксидном катализаторе  $Sr-Ce-Yb$  при высокой температуре (700 °C) – 40.6% (селективность 70%). Конверсия этана 38% и селективность 85% была получена на  $Li-Na/MgO$  при 650 °C и малых временах контакта. На  $La-Cr-Ni-P$ -катализаторе выход  $C_3H_4$  при 675 °C составил 22.5%, а селективность – 75%. Высокая селективность (97–98%) была достигнута на катализаторах  $V_2O_5$  и  $V-Si-O$  при низких конверсиях.

При окислительном дегидрировании пропана селективность в большинстве случаев значительно ниже, чем в случае этана. Это объясняется тем, что продукт реакции – пропилен – значительно более реакционноспособная молекула, чем этилен. Выходы пропилена при окислительном дегидрировании даже на лучших катализаторах не превышают 35%. Однако они в большинстве случаев достигают лишь 20% при максимальной (70%) конверсии. При окислительном дегидрировании пропана на катализаторах  $V-Fe-Nd-Al-O$  и  $V/MgO$  выходы пропилена при 550–625 °C составляли 21–26.4% при селективности 38 и 64% соответственно. Высокая селективность (87–91%) была получена на катализаторах  $Nb_2O_5$  и  $MgMoO_4$ , но при низких конверсиях пропана (5 и 10% соответственно).

Отметим, что в окислительном дегидрировании этана и пропана реакция может протекать по гетерогенно-гомогенному свободнорадикальному механизму (см. об этом в разд. 11.5).

**Дегидрирование с селективным окислением водорода.** В работах Т. Имаи и Р.К. Грасселли было показано, что выход олефинов из алканов можно поднять выше равновесного при дегидрировании, комбинируя катализатор дегидрирования (ДГ) с катализатором селективного окисления водорода (СОВ). Специальное исследование глубокого окисления пропана и водорода на ряде оксидных катализаторов показало, что оксиды  $Bi_2(MoO_4)_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $In_2(MoO_4)_3$ ,  $(Bi_2MoO_4)_3$  и  $Bi_2O_3$  при 500 °C окисляют  $H_2$  и

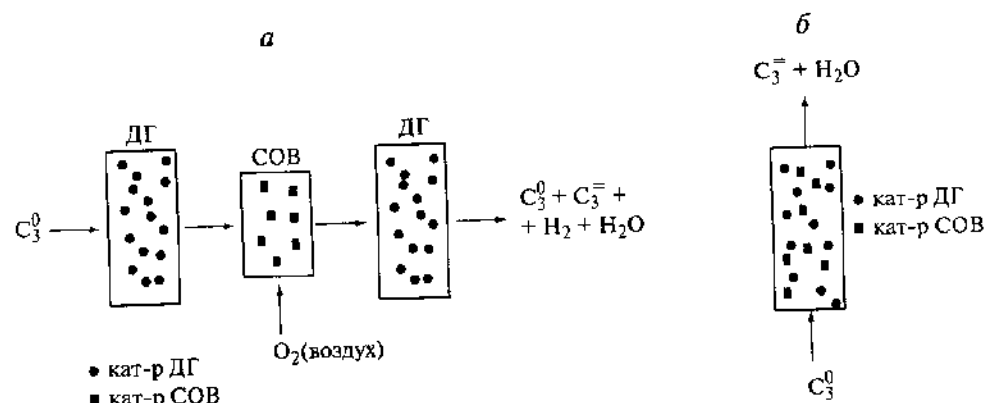


Рис. 10.11. Схема последовательного процесса окислительного дегидрирования пропана по Р. Грасселли

Процессы а – трехреакторный, б – однореакторный.  
ДГ – прямое дегидрирование, СОВ – селективное окисление водорода.  $C_3^0$  – пропан,  $C_3^-$  – пропилен

почти не окисляют пропан. Наоборот,  $V_2O_5$  является хорошим катализатором окисления  $C_3H_6$  до  $CO$  и  $CO_2$  и не окисляет  $H_2$ .

На рис. 10.11.а показана предлагаемая последовательность реакторов: ДГ → СОВ → ДГ. В первый реактор с катализатором дегидрирования 0.7%  $Pt-Sn/ZSM-5$  вводили пропан. Во второй реактор с катализатором селективного окисления водорода 10%  $In_2O_3/ZrO_2$  в смесь добавляли кислород или воздух и проводили селективное окисление водорода, образовавшегося в первом реакторе. В третьем реакторе водорода почти не было. Это давало возможность провести дополнительное дегидрирование на катализаторе ДГ. При 550 °C и соотношении воздух:пропан, равном 0.3, был получен выход пропилена 29.7% при 97%-й селективности, а при соотношении воздух:пропан, равном 0.6, – выход 33% при 89%-й селективности. В тех же условиях равновесный выход пропилена при дегидрировании равен 25%.

Аналогичные эксперименты были проведены с превращением изобутана в изобутилен. Выход изобутилена составлял 47.5% при 99%-й селективности, в то время как его равновесный выход – 40%.

В другом варианте катализаторы ДГ – 0.7%  $Pt-Sn/ZSM-5$  – и СОВ – 42%  $Bi_2O_3/SiO_2$  – были физически смешаны и помещены в один реактор (рис. 10.11.б). В этой паре  $Bi_2O_3$  участвовал в окислении-восстановлении. При этом проводили попеременное взаимодействие пропана и кислорода с катализаторами. Начальная конверсия пропана при 540 °C составляла 59.9%, что значительно выше конверсии 27% при использовании только

катализатора ДГ. Выход пропилена в таком варианте (ДГ + СОВ) был равен 48.2%, что в 1,5 раза превышает выход  $C_3H_6$  при использовании только катализатора ДГ.

**Миллисекундные времена контакта.** Интересные результаты по окислительному дегидрированию были получены на Pt- и Rh-монокаталитических блоках (пенообразные блоки, керамические блоки с нанесенным металлом) при миллисекундных ( $10^{-3}$  с) временах контакта в работах Л.Д. Шмидта. В лобовом слое катализатора толщиной 1 мм при этом происходят высокоэкзотермические реакции глубокого окисления, разогревающие катализатор до 900–1000 °С. Такая температура достаточна для протекания в последующем слое блока реакции прямого дегидрирования  $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ . В результате достигается селективность превращения этана в этилен 65–70% при конверсии 60%. На Pt–Sn-катализаторе для смеси  $C_2H_6 + O_2$  с небольшой добавкой  $H_2$  удалось получить селективность по этилену 85%.

В условиях окислительного дегидрирования пропана, бутана и высших алканов при тех же миллисекундных временах контакта на Pt и Rh селективность образования олефинов значительно ниже из-за параллельного протекания крекинга. Выходы олефинов с тем же числом атомов углерода в этом случае ниже, чем при окислительном дегидрировании на оксидных катализаторах.

Иная картина наблюдалась, если в качестве монокаталитического катализатора применяли Pt- и Rh-сетки и спирали. В этом случае при больших скоростях потока и соответственно малых временах контакта часть углеводорода проскакивала, не сталкиваясь с катализатором. На катализаторе образовывались свободные радикалы  $R^{\cdot}$  и  $RO_2^{\cdot}$ , которые в посткаталитическом газовом объеме превращались в кислородсодержащие соединения. Таким образом, катализатор должен обеспечить оптимальное протекание экзо- и эндотермических стадий, а также процессов тепло- и массообмена в разных фазах (включая газовую).

По мнению Шмидта, для таких милли- и микросекундных времен контакта не представляет затруднений переход от лабораторного к промышленному масштабу. Для этого следует увеличить диаметр реактора при сохранении той же линейной скорости. Например, увеличение диаметра до 30 см обеспечит производительность несколько тонн продукта в день, а увеличение до 180 см – производительность до 1000 т в день.

## Глава 11. КАТАЛИЗ В ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

### 11.1. ДОБЫЧА И СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ГАЗА

**Ресурсы природного газа.** В разд. 10.1 отмечено, что мировой баланс источников энергии в конце XX в. резко изменился в сторону природного газа за счет нефти и каменного угля. Между тем в химическом производстве природный газ, состоящий на 96–99% из метана, используют очень мало.

Ситуация с ресурсами природного газа в общем лучше, чем с нефтью. Разведанные его запасы (в расчете на углеводороды) больше, чем запасы нефти, причем его доказанные запасы растут быстрее, чем доказанные запасы нефти. Доказанные запасы нефти с 1970 по 1990 г. выросли в 2 раза – от 71 до 149 млрд т, после чего прирост запасов сократился и в последнее время даже отстает от прироста добычи. Доказанные же запасы природного газа за этот период увеличились в 3.2 раза и в настоящее время обогнали нефть. За последние 10 лет доказанные мировые запасы газа ежегодно увеличивались на 5 трлн  $m^3$ , что пока превышает уровень газодобычи (2.7 трлн  $m^3$ ). Современные оценки резервов природного газа постоянно пересматривают как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения.

Мировые запасы природного газа в 2003 г. оценивали примерно в 370 трлн  $m^3$ , в том числе разведанные запасы – в 163 трлн  $m^3$  (121 млрд т). На первом месте в мире по разведанным запасам газа стоит Россия (58 трлн  $m^3$ , или 44 млрд т, или 36% мировых запасов). На втором месте (14% мировых запасов), но с существенно меньшими запасами, чем у России, находится Иран. К странам, богатым газом, относятся Канада, Алжир, Узбекистан, Туркменистан. В последнее время, после открытия запасов газа в Северном море, в число богатых газом стран вошли Великобритания, Нидерланды и Норвегия. Доля США составляет 6–7%, Западной Европы – 5–6%.

Обсуждая прогнозы источников газа на будущее, следует отметить очень большие ресурсы газа в газогидратных месторождениях. При высоких давлениях и низких температурах метан способен образовывать гидраты, соединения включения  $CH_4 \cdot nH_2O$ , обычно  $8CH_4 \cdot 46H_2O$ , в которых молекулы метана внедряются в пустоты кристаллических структур, составленных из молекул воды (рис. 11.1). В природных условиях гидраты метана существуют в районах вечной мерзлоты или под дном океана. Напри-

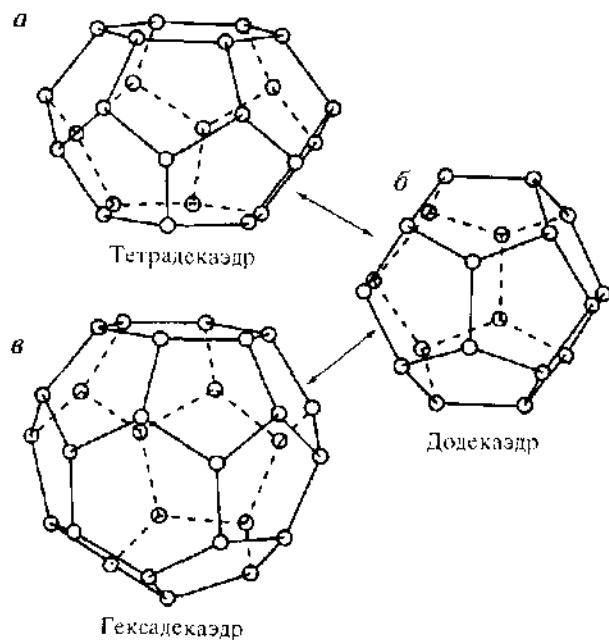


Рис. 11.1. Структурные элементы гидратов метана

*a* – 4-гранный полнэдр, *б* – пентагональный додекаэдр, *в* – 16-гранный полнэдр

мер, при глубине океана 600 м уже при 10 °С давление достаточно для образования гидратов. Толщина гидратных залежей составляет сотни метров. Запасы метана в газогидратных залежах, сосредоточенных на материках, оценивают в  $10^{14}$  м<sup>3</sup>, а ресурсы метана в гидратах на дне Мирового океана в пределах шельфа и материкового склона – в  $1,5 \cdot 10^{16}$  м<sup>3</sup>. Однако технология их добычи со дна океанов или из-под слоя вечной мерзлоты, не наносящая непоправимого ущерба среде, пока не разработана. Существует опасность, что начало их разработки может инициировать большое выделение метана в атмосферу, что приведет к повышению ее температуры, так как метан — один из газов, создающих парниковый эффект. Многие ученые думают о прямом пиролизе гидратов метана, но пока этого делать не умеют.

Еще одним источником чистого метана могут быть природные залежи каменного угля. Метан скапливается (благодаря адсорбции в угле) в расслоениях и трещинах угольных пластов. Из 1 т угля обычно выделяется 6–8 м<sup>3</sup> газа. Если предположить, что предельные мировые запасы угля составляют  $10^4$  млрд т, то содержание газа в угольных залежах сопоставимо с его содержанием в газовых месторождениях. Этот метан пока также почти не используют.

**Добыча природного газа.** В 2003 г. в мире было добыто 2623 млрд м<sup>3</sup> природного газа, в том числе в России – 616 млрд м<sup>3</sup> (29.5% мировой добычи). Далее идут: США – 583 (24%), Канада – 200, Великобритания – 106, Нидерланды – 100, Индонезия – 69, Алжир – 80 млрд м<sup>3</sup>/год. Стоимость добычи газа постоянно растет, потому что новые районы добычи газа смешаются в районы Крайнего Севера в России, на север Канады и на Аляску. Транспорт газа по газопроводам стоит очень дорого, значительно дороже, чем транспорт нефти. В США ведутся работы по получению жидких продуктов из газа с главной целью сократить расходы на транспорт. Несмотря на дороговизну получения метанола, в некоторых случаях выгодно транспортировать природный газ в виде метанола. Например, метанол, полученный из природного газа на Аляске и затем перевезенный в штат Иллинойс, будет вдвое дешевле, чем метанол из природного газа, транспортированного по газопроводу Аляска–Иллинойс.

В России ресурсы газа велики, но 77% природного газа находится на севере Западной Сибири. После войны главными источниками газа считали саратовский и дашавский газ. Эти источники давно уже исчерпаны. Добыча газа в России все более смещается в районы Крайнего Севера и тем самым становится все более дорогой. 70% российского газа добывают на двух гигантских месторождениях в Уренгое и Ямбурге. Готовятся к эксплуатации скважины на полуострове Ямал и на шельфе Северного Ледовитого океана, но добыча и транспорт газа на этих источниках будут еще более дорогими.

Российский газ транспортируют по очень протяженным газопроводам. Себестоимость природного газа на севере Тюменской области равна 29 дол. за 1000 м<sup>3</sup>. При транспорте газа из Уренгоя и Ямбурга в Москву и Санкт-Петербург (2500–3000 км) стоимость возрастает на 11–13 дол. за 1000 м<sup>3</sup>, в Киев и Минск (3500–3800 км) – на 20–25 дол., а в Западную Европу (4500–5000 км) – на 40–45 дол. Сейчас на мировом рынке средняя цена за 1000 м<sup>3</sup> газа равна 70 дол. Значительная часть природного газа России (более 100 млрд м<sup>3</sup>/год) экспортируется в Западную Европу, что в 1992 г. дало России 8 млрд дол.: около 200 млрд м<sup>3</sup>/год транспортируется в страны СНГ (за очень низкую цену).

Большую проблему представляет необходимость борьбы с образованием газовых гидратов при транспорте природного газа по газопроводам из районов Крайнего Севера. Затраты на борьбу с гидратообразованием весьма значительны и могут достигать 30% от себестоимости добываемого газа.

**Состав природного газа.** Природный газ состоит, как правило, на 90–98% из метана. Из горючих газов в нем присутствуют также алканы  $C_n H_{2n+2}$ . Из них основную долю составляют этан и пропан, в меньших количествах – бутаны, пентаны, гексаны и более тяжелые углеводороды. В не-

больших количествах содержится водород, еще реже – CO. Из негорючих газов в природном газе присутствуют  $N_2$ , Ar,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , в очень небольших количествах – инертные газы: He, Ne, Kr, Xe.

В зависимости от исходного состава природные газы делятся на чистые, или сухие, газы, в основном метан, и попутные газы, содержащие, помимо метана, от 1 до 60% других углеводородов. Ценность последних значительно выше, так как из них выделяют другие компоненты. Природные газы являются единственным сырьевым источником промышленного производства гелия. Его выделяют из газов, содержащих не менее 0.25% He.

Природный газ, поступающий по газопроводу из Тюменской области в Центр, является почти чистым метаном. Он имеет следующий состав (в %): метан – 98.00, этан – 0.71, пропан – 0.20, бутан – 0.05, высшие углеводороды – 0.04,  $CO_2$  – 0.10,  $N_2$  – 0.90. Газы некоторых месторождений содержат большие количества этана, например, шебелинский газ – 4.0%, а усинский газ – даже 15%. Этан значительно дороже метана и его выделяют из природного газа для последующей переработки.

Природный газ из некоторых месторождений содержит значительные количества  $H_2S$  (см. разд. 11.7).

**Применение природного газа.** Природный газ является экологически более чистым и энергетически более выгодным топливом, чем нефть или каменный уголь. Поэтому быстрый рост добычи газа в основном обусловлен его применением в электростанциях и других энергетических устройствах для замены мазута и каменного угля. После того как в Москве перешли на газ как на главное топливо, атмосфера в городе значительно улучшилась.

Во всех странах пытаются использовать природный газ в транспортных средствах. Это удается сделать для тяжелых фракций  $C_3-C_5$  (сжиженные газы, или LPG), которые под небольшим давлением заправляют в баки автомобилей вместо бензина. Однако для газообразного метана иметь громоздкие баки на автомобилях неудобно и неэкономично. Нужны емкости большого объема, необходимо также перестроить бензозаправочную систему на газозаправочную. Пока не удалось попытки применить адсорбенты для хранения метана в больших количествах в данном объеме транспортных устройств. Использование же жидкого метана (температура сжижения  $-161.5\text{ }^\circ\text{C}$ ) дорого и неудобно.

Широкое применение природный газ получил в промышленности в качестве восстанавливающего агента, прежде всего в металлургии, потребляющей для этой цели большие его количества. В качестве относительно нового перспективного направления использования метана в металлургии можно указать на применение его для восстановления отходящих окислен-

ных сернистых газов с получением в качестве побочного продукта производства элементарной серы. В XXI в. использование метана как дешевого восстановителя, вероятно, будет расти за счет уменьшения применения дорогого водорода.

К энергетическому применению следует отнести и использование природного газа как бытового для приготовления пищи.

Химическое применение метана пока имеет небольшой удельный вес: в России – всего 2.0–2.5% от уровня добычи, в том числе для получения моторного топлива – всего 0.5%. Есть и фундаментальная причина, препятствующая широкому использованию метана в промышленности, – трудность активации молекулы метана. Главное отличие метана от всех других углеводородов – это наличие в его молекуле только связи C–H, средняя энергия которой составляет 414 кДж/моль, и отсутствие связей C–C. Энергия отрыва первого атома H еще выше – 435 кДж/моль, именно отрыв первого атома в большинстве случаев лимитирует дальнейшие превращения молекулы метана.

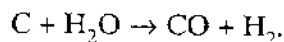
Поиск путей эффективного превращения метана в химические продукты в течение более 50 лет является одним из главных направлений в катализе. Однако прямая конверсия метана в ценные продукты до сих пор в промышленности не осуществлена. Несмотря на низкую экономичность и высокие энергозатраты, основным первичным продуктом переработки метана, на основе которого осуществляют синтез целевых продуктов (метанола, синтетического бензина, диметилового эфира и т.д.), является синтез-газ  $CO + H_2$ .

## 11.2. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

**Основные сведения.** Синтез-газом называют смесь CO и  $H_2$  различного состава, являющуюся исходным полупродуктом для синтеза различных органических соединений. Синтез-газ – основное сырье для получения ряда ценных органических соединений. Получаемый в составе синтез-газа водород используют в различных химических процессах, в том числе как восстановитель. Второй метод получения водорода – через риформинг нефтяных фракций в XXI в., по-видимому, потеряет свое значение из-за канцерогенности продуктов риформинга (см. разд. 10.2). Остальные методы получения водорода – электролиз и фотолиз воды, железопаровой метод и другие – еще дороже этих, также достаточно дорогих методов.

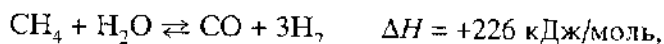
До 1960-х годов синтез-газ получали, главным образом путем газифика-

ции каменного угля в газогенераторах и синтеза водяного газа

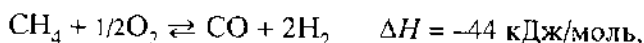


В настоящее время повсеместно перешли на получение синтез-газа из метана, хотя постоянно говорят о необходимости использования угольного сырья. Окислительная конверсия метана в синтез-газ может быть осуществлена тремя методами:

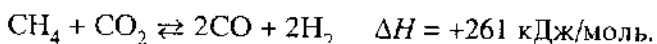
паровая конверсия метана (ПКМ, паровой риформинг)



парциальное окисление метана (ПОМ, кислородный риформинг)



углекислотная конверсия метана (УКМ, сухой риформинг)



Протеканию этих реакций сопутствует также паровая конверсия СО (ПКСО)



Реакции ПКМ и УКМ – сильноэндотермические, реакции ПОМ и ПКСО – слабоэксотермические. В зависимости от дальнейшего использования синтез-газа нужно получать смесь СО + Н<sub>2</sub> разного состава. Для синтеза аммиака используют водород синтез-газа состава Н<sub>2</sub>:СО = 3:1, получающегося по реакции ПКМ. Для синтеза метанола и синтеза углеводородов по Фишеру–Тропшу необходим синтез-газ состава Н<sub>2</sub>:СО = 2:1, а для синтеза диметилового эфира – газ состава Н<sub>2</sub>:СО = 1:1. Используют также различные комбинации этих трех реакций.

**Паровая конверсия метана.** ПКМ (steam reforming) в настоящее время является единственным крупномасштабным процессом переработки метана в синтез-газ и далее в аммиак и метанол. Первые патенты на ПКМ были получены фирмой BASF в 1926 г., а первый завод был построен фирмой «Стандард Ойл оф Нью-Джерси» в 1930-х годах. Широкое промышленное внедрение началось с 1962 г., когда перешли с угля как основного сырья химической промышленности на природный газ. Сначала использовали давление немного выше атмосферного, потом оно было поднято до 0.4–1.0 МПа, затем – до 1.5–3.0 МПа.

Реакция ПКМ в промышленности протекает на никелевом катализаторе при 900–1000 °С и объемной скорости ~1000 ч<sup>-1</sup> вплоть до равновесной конверсии (90–98%). Иногда проводят предконверсию на никелевом катализаторе при 350–550 °С, когда паровой конверсии подвергают в основном высшие углеводороды. В реакторе, обогреваемом огневыми горелками, находится от 40 до 400 трубок из нержавеющей стали с катализатором. Лишь в некоторых случаях применяли реакторы с теплообменниками.

В производстве аммиака получают газ с соотношением (Н<sub>2</sub> + СО<sub>2</sub>):(СО + СО<sub>2</sub>) близким к трем, пригодным для синтеза аммиака. Дополнительные количества водорода образуются за счет реакции ПКСО (см. об этом ниже). Более низкий показатель соотношения Н<sub>2</sub>:СО, необходимый для синтеза метанола, диметилового эфира или углеводородов, достигают добавлением СО<sub>2</sub> или О<sub>2</sub>.

Основные недостатки ПКМ: 1) высокая стоимость перегретого водяного пара; 2) образование значительных избыточных количеств СО<sub>2</sub>; 3) получаемый состав синтез-газа удобен для синтеза аммиака, но неудобен для синтеза метанола и углеводородов.

На рис. 11.2 приведены равновесная конверсия СН<sub>4</sub> и выходы Н<sub>2</sub> и СО при атмосферном и повышенном давлении. Константа равновесия равна единице при 780 °С. При более низкой температуре протекает обратная реакция метанирования СО. Увеличение мольного соотношения водяной пар:метан увеличивает равновесную конверсию СН<sub>4</sub>. На практике применяют соотношение Н<sub>2</sub>О:СН<sub>4</sub> = 2+5 в зависимости от конечной цели синтеза. Избыток водяного пара препятствует также углетложению по реакции Будуара

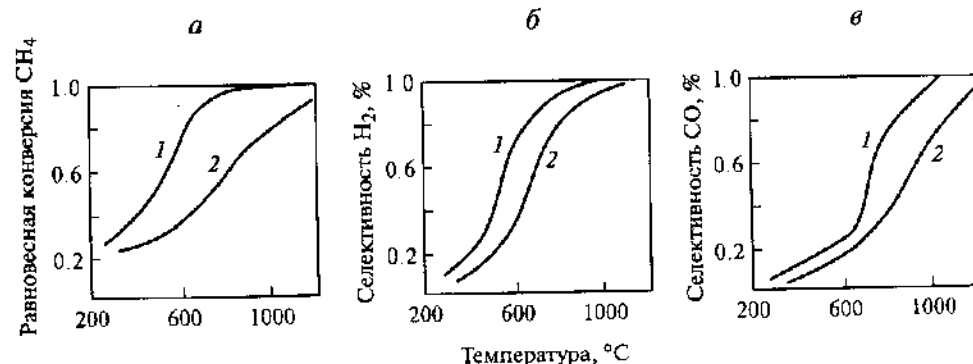
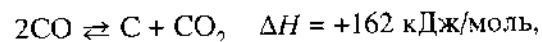


Рис. 11.2. Равновесная конверсия метана (а) и выходы Н<sub>2</sub> (б) и СО (в) в реакции паровой конверсии метана

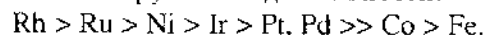
Давление, МПа: 1 – 1, 2 – 20

равновесие в которой сдвинуто вправо (в сторону образования углерода) при низких температурах (ниже 630 °С), и по реакции разложения метана



равновесие в котором сдвинуто вправо при высоких температурах (выше 720 °С). Равновесие реакции ПКСО сдвинуто вправо при температуре ниже 820 °С. Повышение давления несколько снижает конверсию  $\text{CH}_4$  (см. рис. 11.2), однако высокие давления необходимы в последующих процессах переработки синтез-газа.

Активными катализаторами паровой конверсии метана являются металлы VIII группы. Ряд активности:



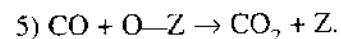
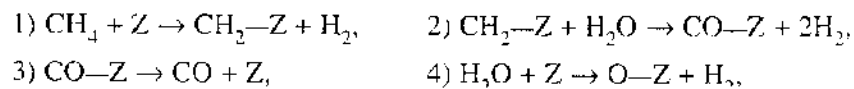
Железо и кобальт в условиях ПКМ окисляются и дезактивируются, а благородные металлы дороги, поэтому единственным промышленным катализатором паровой конверсии является никель, нанесенный на различные носители.

Типичным носителем для Ni-катализаторов ПКМ является оксидная керамика:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Для повышения прочности применяют цементные связки, не содержащие  $\text{SiO}_2$ , чаще всего  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Оксид магния менее подвержен закоксовыванию, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для этой же цели в катализатор добавляют щелочные добавки, например калий, однако при этом снижается активность. Катализатор работает непрерывно от одного года до трех лет, его удельная поверхность равна 2–3 м<sup>2</sup>/г, а удельная поверхность металлического Ni – 0,5 м<sup>2</sup>/г. Для лучшего массопереноса катализатор применяют в виде небольших гранул или колец. Процесс протекает в диффузионной области, в основном на внешней поверхности катализатора.

Углерод в условиях ПКМ образуется в виде угольных нитей с частичкой Ni на растущем конце нити. При этом снижается прочность носителя вплоть до его разрушения. Из-за низкой механической прочности было прекращено использование в качестве носителя  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . К тому же, катализатор на его основе терял активность в процессе эксплуатации, при этом образовывался неактивный  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Высокой и стабильной механической прочностью обладает  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , однако он имеет низкую поверхность.

Высокостабильным, по данным К. Фудзимото, оказался катализатор, полученный из твердого раствора  $\text{Ni}_{0,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$ . Уменьшение коксообразования связано с очень малыми размерами частиц Ni.

М.И. Тёмкин и соавторы изучили кинетику прямой и обратной реакций ПКМ и ПКСО на Ni при 530–700 °С и предложили механизм



Было получено суммарное кинетическое уравнение

$$r = \frac{k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} [1 - (1/K)(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3 / p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}})]}{(p_{\text{H}_2\text{O}} + k' p_{\text{H}_2}^2 + k'' p_{\text{H}_2}^3 [1 + K_4 (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})]} \quad (11.1)$$

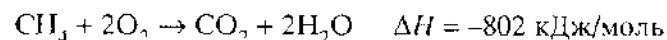
где  $p$  – парциальные давления компонентов,  $k_1$  – константа скорости лимитирующей стадии (1) взаимодействия метана с центром Z поверхности,  $k'$  и  $k''$  – комбинации других констант скорости,  $K$  – константа равновесия реакции ПКСО,  $K_4 = [\text{ZO}]/[\text{Z}](p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}})$ . Скорость прямой реакции ПКМ пропорциональна парциальному давлению метана ( $p_{\text{CH}_4}$ ), а скорость обратной реакции – парциальному давлению CO ( $p_{\text{CO}}$ ). При высоких температурах (900 °С)  $k' = k'' = K_4 = 0$  и скорость реакции удовлетворительно описывается уравнением первого порядка  $r = k_1 p_{\text{H}_2}$ . Уравнение (11.1) подтверждается экспериментами, в том числе и экспериментами других авторов. Как указывал Тёмкин, это уравнение согласуется и с предложенным некоторыми авторами карбидным механизмом взаимодействия метана с Ni.

Паровая конверсия метана как главный метод получения водорода, интенсивно изучается в настоящее время с точки зрения создания источника водорода для топливных элементов в легковых автомобилях. Предполагается, что прямо в автомобиле будет находиться каталитический реактор для получения  $\text{H}_2$ , который затем будет поступать в электрохимическую ячейку. Вместо сжигания топлива в карбюраторном двигателе должна использоваться «чистая» энергия окисления  $\text{H}_2$ , и единственным выхлопом будут пары воды. На разработку таких водородных двигателей во многих странах отпущены большие ассигнования. Ожидают, что уже через пять лет появится экономичный электромобиль. Наряду с паровой конверсией метана изучают паровую конверсию пропан-бутановой фракции, метанола, этанола, даже этиленгликоля, т.е. горючего, которое можно прямо заливать в бак, в отличие от метана.

После ПКМ газ подвергают очистке путем паровой конверсии CO, а затем дополнительной тщательной очистке от CO. Степень очистки должна быть очень высокой, потому что малые примеси CO отравляют платину в топливном элементе. Для очистки  $\text{H}_2$  от малых примесей CO предлагают ряд катализаторов, одним из наиболее перспективных является нанесенное золото.

**Парциальное окисление метана в синтез-газ.** Первые работы по окислительной конверсии метана в синтез-газ на Ni-катализаторах были проведены М. Претром еще в 1930-х годах. Процесс был трехстадийным. В труб-

чатом реакторе при 750–900 °С наблюдали сильноэзотермическую реакцию глубокого окисления метана (ГОМ)



в первом слое катализатора и эндотермические реакции ПКМ и УКМ в последующих слоях. На рис. 11.3 показано распределение температуры по длине реактора. В результате получалась смесь  $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , соответствующая термодинамическим предсказаниям.

После этого в течение более 40 лет реакцию ПОМ почти не изучали. В конце 1980-х годов работы были возобновлены и сейчас развиваются нарастающим темпом. Пущен ряд пилотных установок. В промышленном масштабе пока единственным заводом, в котором реализовано парциальное окисление метана кислородом, является завод по получению дизельного топлива фирмы «Шелл» в Малайзии, где используется некаталитический гомогенный процесс. Реакция протекает при 1100–1300 °С до достижения термодинамического равновесия. После очистки от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  синтез-газ состава  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  поступает на синтез углеводородов, который протекает вплоть до образования высокомолекулярных воскообразных углеводородов. Затем на цеолитных катализаторах их подвергают крекингу и гидрокрекингу с получением дизельного топлива.

При атмосферном давлении и соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$  полная конверсия метана и получение газа состава  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  достигаются при 750 °С. При более низких температурах получаемое соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  выше двух. С ростом давления высокие выходы достигаются при более высоких температурах. Например, при давлении 1 МПа 80%-я конверсия происходит при температуре выше 900 °С.

В гетерогенно-каталитическом варианте, если процесс протекает до равновесия при атмосферном давлении, температура в пилотных реакторах превышает 750 °С. На практике чаще всего применяют повышенные давления. При 3 МПа в реакторах без пара температура превышает 1000 °С. Введение пара увеличивает конверсию  $\text{CH}_4$  и снижает температуру до 950 °С.

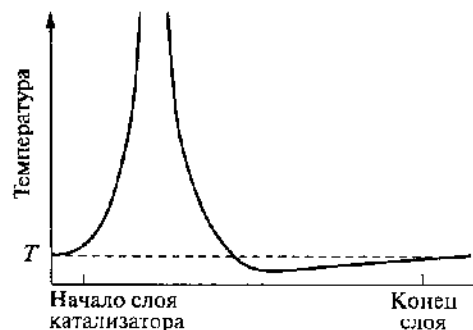


Рис. 11.3. Схема распределения температуры в проточном реакторе окисления метана в синтез-газ

Температура печи ( $T$ ) характеризует уровень нагрева печи в отсутствие катализатора

Высокие объемные скорости ( $\sim 10000 \text{ ч}^{-1}$ ) обеспечивают хорошее смешение и минимальное влияние массопереноса. Для тех же целей применяют кипящий слой и сотовые реакторы.

Скорость реакции ПОМ значительно выше, чем ПКМ, а себестоимость синтез-газа при парциальном окислении метана примерно в 1,5 раза ниже, чем при паровой конверсии метана. Недостатки метода ПОМ таковы: 1) высокая стоимость кислорода, составляющая  $\sim 50\%$  общей стоимости получения синтез-газа; 2) взрывоопасность; по имеющимся сведениям завод «Шелл» в Малайзии взорвался; 3) возможность разрушения катализатора за счет локальных перегревов; 4) возможность образования углерода за счет газофазных реакций.

Наиболее распространенным катализатором в парциальном окислении метана, как и в ПКМ, является  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . При окислении его кислородом образуется неактивная шпинель  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Изучение катализатора методами РФЭС и рентгеновской дифракции в трех слоях по ходу потока (см. рис. 11.3) показало, что в первом слое по ходу реакционной смеси образуется шпинель  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , умеренно активная в глубоком окислении. Во втором слое получается смесь фаз  $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  — активный катализатор паровой конверсии. В третьем слое образуется металлический  $\text{Ni}$  и протекают реакции ПКМ и УКМ вплоть до термодинамического равновесия. Таким образом, подтверждено наблюдение Претра, что окисление  $\text{CH}_4$  в синтез-газ осуществляется через стадийную последовательность реакций  $\text{ГОМ} \rightarrow \text{ПКМ} \rightarrow \text{УКМ}$ .

Изучали и другие катализаторы на основе  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$ . Высокой стабильностью в условиях ПОМ обладают перовскиты  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$  и  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ . При 800 °С катализаторы с  $x = 0.2$  и  $y > 0.1$  показали 95%-ю конверсию  $\text{CH}_4$  и почти 100%-ю селективность. В условиях реакции никель и кобальт выходят из решетки перовскитов в виде оксидов и затем восстанавливаются до частичек металла размером  $10^{-5}$  см. На таких частичках образование углерода замедлено.

Высокоактивными были соединения с общей формулой  $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ , а  $\text{M} = \text{Ru}$  или  $\text{Ir}$ . При использовании разбавленного газа  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 2:1:4$  и больших объемных скоростей ( $4 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$ ) при 750 °С было достигнуто термодинамически равновесное превращение на всех катализаторах — конверсия больше 90%, селективность — 97–99%. В условиях катализа происходит образование очень малых частичек  $\text{Ru}$  или  $\text{Ir}$  размером 3 нм. Нанесенные катализаторы  $\text{Ni}, \text{Ru}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Rh}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также активны в ПОМ, однако  $\text{Ir}$  и  $\text{Rh}$  выделяются из них и углерод на них почти не образуется.

В стадийном процессе ПОМ, где первой стадией является глубокое окисление метана, вероятно протекающее процесса по механизму Марса — Ван-Кревелена с окислением и восстановлением катализатора.



В экспериментах с Rh-губкой было показано, что при пуске кислорода Rh полностью окисляется до  $Rh_2O_3$  и даже получается некоторый избыток кислорода в катализаторе.  $CH_4$  восстанавливает фазу  $Rh_2O_3$  с образованием CO и  $H_2$ . С фазой  $Rh_2O_3$  реагирует не сам метан, а углерод, образовавшийся из него. Диссоциация  $CH_4$  является лимитирующей стадией.



Изучение механизма получения синтез-газа на  $Ru/SiO_2$  и  $Ru/Al_2O_3$  с помощью изотопно-замещенных молекул  $^{18}O_2$  показало, что сначала образуется  $C^{18}O_2$ , а позже  $C^{18}O$  и  $C^{16}O$ . Это доказывает стадийное протекание процесса. С помощью ТАР-реактора (см. разд. 3.7) было также показано, что при окислении  $CH_4$  в  $CO + H_2$  на  $Ru/Al_2O_3$ ,  $Pt/Al_2O_3$ ,  $Pd/Al_2O_3$ ,  $Ni/Al_2O_3$ ,  $Rh/MgO$  и  $Rh/ZrO_2$  первичным продуктом является  $CO_2$ , а CO – продукт вторичный. Однако применение ТАР-реактора для исследования реакции на губчатой платине при 700 °C показало, что CO и  $H_2$  образуются при «прямом» взаимодействии  $CH_4$  с  $O_2$  на поверхности Pt через адсорбированные частицы  $C_{адс}$ ,  $H_{адс}$  и  $O_{адс}$ . На восстановленной Pt метан диссоциирует с образованием  $C_{адс}$ .

На рис. 11.4 показана зависимость селективности образования CO от конверсии метана на двух рутениевых катализаторах. Кривая 1 для  $Ru/Al_2O_3$  характерна для последовательного механизма: при малых конверсиях идет глубокое окисление и CO не образуется. Начиная с 25%-й конверсии, выход CO возрастает линейно. Однако на  $Ru/TiO_2$  получена другая зависимость (кривая 2), показывающая, что CO может быть первичным продуктом, образующимся из адсорбированных частиц  $C_{адс}$  и  $O_{адс}$ . Уже при низких значениях конверсии селективность образования CO достигала 25%.

Прямой механизм образования  $CO + H_2$  наблюдался и в работах Шмидта по миллисекундным временам контакта. Было изучено окисление мета-

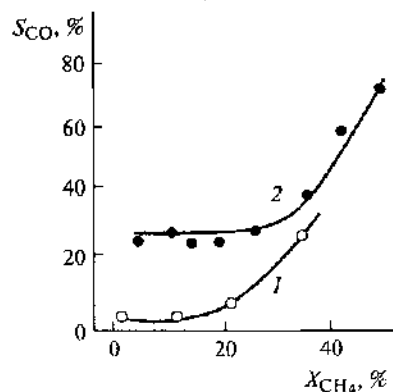


Рис. 11.4. Зависимость селективности образования CO ( $S_{CO}$ ) от конверсии  $CH_4$  ( $X_{CH_4}$ ) при 550 °C на  $Ru/Al_2O_3$  (1) и  $Ru/TiO_2$  (2)

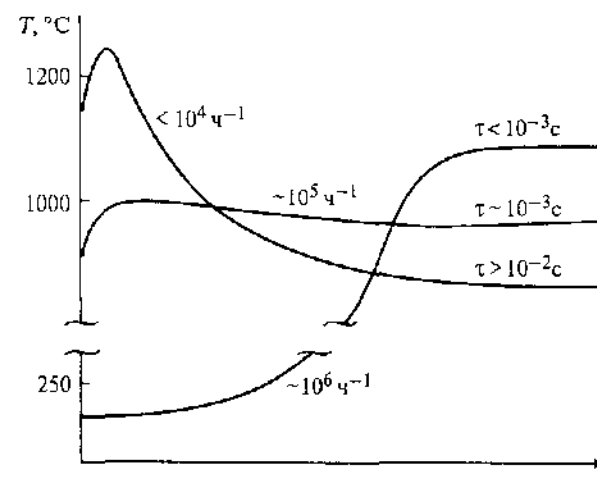


Рис. 11.5. Профиль температуры вдоль монолитного катализатора парциального окисления метана при разных временах контакта

z – расстояние от начала по длине слоя катализатора

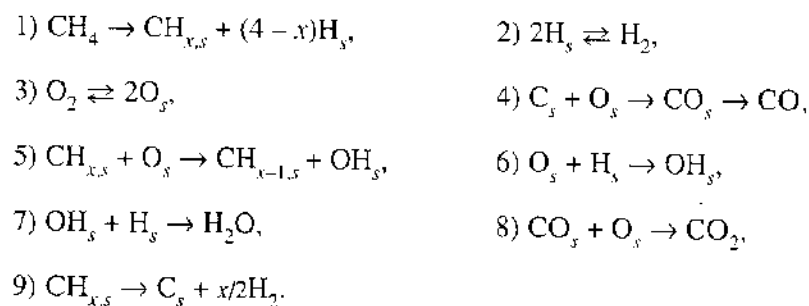
на в синтез-газ на монолитных Pt- и Rh-катализаторах (сетки, проволоки, металлические блоки или керамические блоки с нанесенным металлом). Мы уже упоминали об окислительном дегидрировании углеводородов в таких условиях (см. разд. 10.9). Если в обычных условиях конверсия и селективность уменьшались с ростом объемной скорости (с уменьшением времени контакта  $\tau$ ), то при очень малых  $\tau$  ( $10^{-2}$ – $10^{-4}$  с) выход CO и  $H_2$  не изменялся и даже возрастал с уменьшением  $\tau$ . Несмотря на малые  $\tau$ , наблюдалась высокая селективность в синтез-газ (более 90%) при почти полной конверсии. В этом случае метан окисляется по прямому механизму в  $CO + H_2$ , минуя реакции ПКМ, УКМ и ПКСО. В «бедных» смесях, т.е. при избытке воздуха, на тех же катализаторах при малых  $\tau$  протекало поверхностное горение с образованием  $CO_2$  и  $H_2O$ .

Реакция на Pt- и Rh-монолитах начинается при 460 °C, но в первом слое (несколько миллиметров по ходу потока) развивается температура до 900–1100 °C. При такой температуре возможно протекание реакций окисления и в газовой фазе. Из ряда благородных металлов, нанесенных на монолитные носители, наиболее активен был  $Rh/\alpha-Al_2O_3$ , показавший при 930 °C многочасовую стабильную конверсию  $CH_4$  89% и селективность CO 95% при температуре зажигания 220 °C. Добавление до 24% водяного пара показало, что паровая конверсия метана в этих условиях не происходит.

На рис. 11.5 приведен профиль температуры вдоль монолитного катализатора при разных временах контакта согласно Шмидту. При  $\tau = 10^{-2}$  с тем

температурный профиль соответствует реакции с последовательным механизмом. При  $\tau = 10^{-3}$  с этот профиль становится более однородным, а при очень больших объемных скоростях и  $\tau < 10^{-3}$  с передний слой становится более холодным, чем задний, а в продуктах реакции появляется некоторое количество  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Другие доводы в пользу прямого механизма на поверхности: 1) отсутствие видимого пламени; 2) протекание реакции вдали от предела воспламенения; 3) большие скорости потока, большие поверхности и малый размер пор должны приводить к эффективному захвату свободных радикалов; 4) не образуется значительных количеств углеводородов  $\text{C}_2$ ; 5) нет влияния объема реактора; 6) увеличение давления в 5 раз не дает существенного изменения выходов  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

На основании этих работ была предложена следующая последовательность реакций, характерная для прямого механизма:



**Углекислотная конверсия метана.** Синтез-газ состава 1:1, получающийся по реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ , нужен, например, для гидроформилирования, синтеза диметилового эфира, поликарбонатов. Изучение взаимодействия  $\text{CH}_4$  с  $\text{CO}_2$  представляет интерес также с точки зрения вовлечения в практику такого неисчерпаемого источника углеродного сырья, как диоксид углерода, запасы которого в атмосфере составляют  $7 \cdot 10^{11}$  т, а в литосфере –  $5 \cdot 10^{16}$  т. На международных конференциях в Рио-де-Жанейро, Киото и Гааге были приняты решения о необходимости сокращения промышленных выбросов  $\text{CO}_2$  в связи с их возможным влиянием на потепление атмосферы Земли (парниковый эффект).

Использование  $\text{CO}_2$  в промышленности пока невелико. Существуют лишь три крупных процесса, в которых  $\text{CO}_2$  применяют в качестве сырья: производстве мочевины, соды и салициловой кислоты. Было бы полезно использовать окислительные свойства  $\text{CO}_2$ , например, в реакции с метаном. Оба компонента реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  являются парниковыми газами, оба дешевы, и можно надеяться на создание многотоннажных процессов на их основе.

Взаимодействие метана с  $\text{CO}_2$  с образованием синтез-газа на ряде металлических катализаторов было впервые изучено в 1928 г. в работах Дж. Ланга. А.А. Баландин с сотрудниками в 1966 г. изучил каталитические превращения эквимольной смеси метана и  $\text{CO}_2$  на платине, нанесенной на различные носители. В последние годы число исследований этой реакции растет очень быстро в связи с поисками новых путей получения синтез-газа. Построен ряд пилотных установок. В Японии начато строительство крупномасштабного производства с целью дальнейшего получения диметилового эфира.

Углекислотная конверсия метана – еще более эндотермическая реакция, чем паровая конверсия. На рис. 11.6 показана зависимость равновесных выходов  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  при УКМ от давления и температуры. Видно, что значения селективности и конверсии, близкие к 100%, достигаются при 900 °С. При температуре ниже 640 °С равновесие реакции смещено в сторону  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ , т.е. протекает метанирование  $\text{CO}$ . Одновременно происходит паровая конверсия  $\text{CO}$ , а также образование углерода по реакции Будауара и при диссоциации метана.

Наибольшую активность в УКМ, как и в ПКМ и ПОМ, проявляют нанесенные никелевые катализаторы. Считалось, что они имеют существенный недостаток – потерю активности при закоксовывании. Чтобы преодолеть это явление, фирма «Топсё» разработала процесс «SPARG» (sulfur passivated reforming), в котором углеотложение на Ni подавляется путем пассивации серой. Сера препятствует образованию больших ансамблей углерода и таким образом ингибирует углеотложение сильнее, чем реакцию УКМ.

Наименее подвержены углеотложению катализаторы, в которых Ni нанесен на оснóвные носители, и в этом их преимущество. Так, если катали-

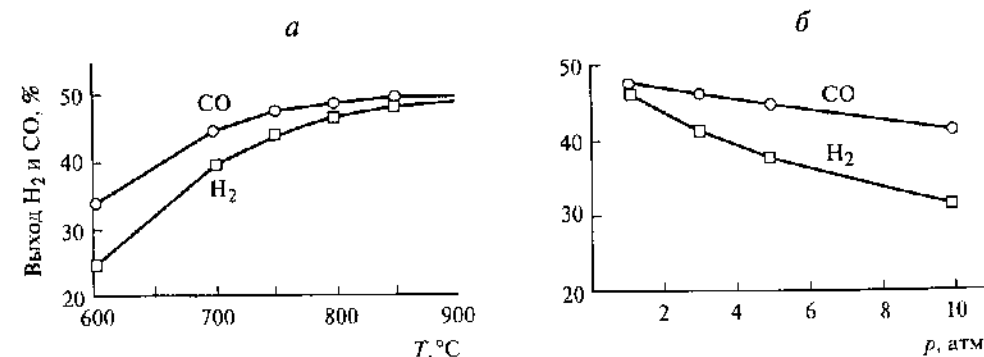
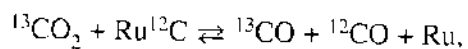
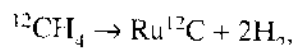


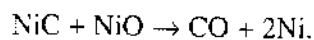
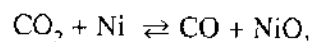
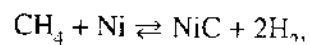
Рис. 11.6. Зависимость равновесного выхода  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  от температуры при 0.1 МПа (а) и от давления при 800 °С (б) в исходной смеси  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$

является структурно-чувствительной реакцией. Образуются реакционно-способный поверхностный углерод и частицы  $\text{CH}_x$ . В некоторых работах было обнаружено образование карбидов  $\text{NiC}$ ,  $\text{RuC}$  и т. д. реакционноспособных в условиях УКМ. Частицы  $\text{C}$  и  $\text{CH}_x$  могут взаимодействовать с  $\text{CO}_2$  или с адсорбированным атомом  $\text{O}$ , но не с водой. Спилlover водорода с металла на носитель минимизирует коксообразование и сдвигает равновесие диссоциации  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_x$  в сторону больших значений  $x$ . Скорость разложения  $\text{CH}_4$  в условиях УКМ, по-видимому, выше, чем скорость разложения одного  $\text{CH}_4$  без участия  $\text{CO}_2$ .

Все многообразие результатов можно свести к двум механизмам: 1) через промежуточную реакцию Будуара и 2) окислительно-восстановительный механизм с диссоциацией  $\text{CO}_2$ . Первый механизм характерен для благородных металлов. С помощью меченых молекул  $^{12}\text{CH}_4$  и  $^{13}\text{CO}_2$  было показано, что на поверхности  $\text{Ru/SiO}_2$ ,  $\text{Ru/C}$  и  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  протекают реакции

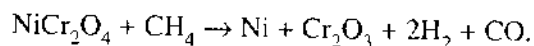
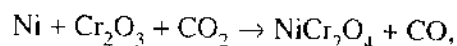


т.е. одна из образующихся молекул  $\text{CO}$  возникает из метана, а вторая – из  $\text{CO}_2$ . Окислительно-восстановительный механизм наблюдался на многих никелевых катализаторах, например на  $\text{Ni/SiO}_2$ ,



Нанесение  $\text{Ni}$  на основные носители, например на  $\text{MgO}$  или  $\text{La}_2\text{O}_3$ , частично сдвигает процесс в сторону первого механизма за счет облегчения взаимодействия  $\text{C}$  с карбонатом по сравнению с реакцией  $\text{C} + \text{CO}_2$ .

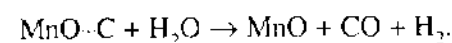
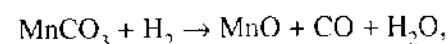
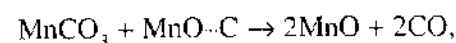
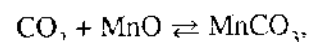
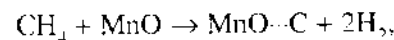
Окисление  $\text{Ni}$  и восстановление  $\text{NiC}$  ускоряется на катализаторе  $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ , изученном в Институте химической физики. Процесс протекает через промежуточное образование шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  по суммарным стехиометрическим уравнениям:



Диссоциация метана происходит здесь, по-видимому, на  $\text{Ni}$  или  $\text{NiC}$ , а активация  $\text{CO}_2$  осуществляется за счет участия кислорода шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , вероятно, через промежуточное образование карбоната  $\text{NiCO}_3$ . Таким об-

разом, оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  является катализатором окислительно-восстановительного процесса.

Промежуточное образование карбонатов в углекислотной конверсии метана на оксидных катализаторах было доказано в работах А.Х. Мамедова. Согласно кинетическим, термодесорбционным данным и методу рентгенофазового анализа, на нанесенных оксидно-марганцевых катализаторах реакция УКМ протекает по следующему механизму:



Таким образом, продукт реакции –  $\text{CO}$  – образуется в результате восстановительного разложения карбоната при его взаимодействии с углеродом (или карбидом или  $\text{CH}_x$ ) или с водородом.

**Автотермический риформинг метана.** Высокая эндотермичность УКМ, т.е. высокие энергозатраты, и низкая стабильность катализатора к закоксовыванию заставили искать возможность создания процесса получения синтез-газа в комбинации УКМ или ПКМ с экзотермическими процессами ПОМ или процессами глубокого окисления метана (ГКМ). Для проведения смешанной конверсии  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  выгодно использовать комбинацию активного катализатора глубокого окисления  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  и лучшего катализатора ПКМ  $\text{Ni/MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Последовательное расположение двух катализаторов (сначала  $\text{Pt}$ , а затем  $\text{Ni}$ ) дало меньший эффект, чем смешение обоих катализаторов.

Фирма «Топсё» предложила комбинацию некаталитической кислородной конверсии  $\text{CH}_4$  в синтез-газ (900–1150 °С, но в зоне горения температура может достигать 1900 °С) с ПКМ на  $\text{Ni}$ -катализаторе при той же температуре (900–1150 °С). Весь процесс протекает в одной керамической трубе при низком потреблении кислорода ( $\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0.55\text{--}0.60$ ).

На рис. 11.7 показан реактор со стенками, «интегрирующими тепло». На внешнюю и внутреннюю стенки поверхности керамической (внутренней) трубки нанесены катализаторы  $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ . Керамическую трубку помещают в другую (внешнюю) трубку с низкой теплопроводностью. Газовая смесь поступает во внутреннюю трубку, где протекает экзотермический процесс горения метана. За счет передачи значительной доли генерируе-

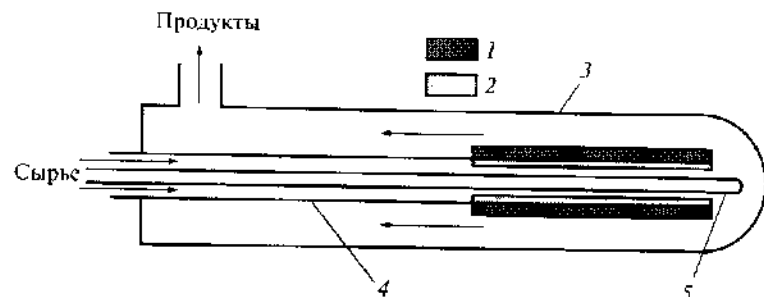


Рис. 11.7. Схема комбинированного реактора, интегрированного по теплу

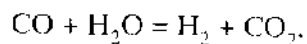
1 – пленка катализатора сжигания, 2 – пленка катализатора конверсии, 3 – внешняя трубка, 4 – керамическая трубка, 5 – цехол для термопары

мой теплоты через стенку внешней поверхности внутренней трубки на ней осуществляются эндотермические реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . Благодаря такому устройству удается поддерживать довольно постоянную температуру в реакторе.

Была изучена кислородно-углекислотная конверсия на  $\text{Pt/ZrO}_2$ ,  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  при 550–800 °С. Выходы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  для смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  (от 3 до 11%  $\text{O}_2$ ) для всех температур были выше, чем для смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . При содержании в смеси 11%  $\text{O}_2$  выходы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  были близки к выходам, соответствующим кислородной конверсии  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ . Реакция протекала в две стадии: 1) глубокое окисление  $\text{CH}_4$  и 2) конверсия  $\text{CH}_4$  с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В настоящее время основные усилия направлены на создание автотермической конверсии метана, т.е. на создание процесса получения синтез-газа без подогрева, но и без тепловыделения. Однако получить газ состава  $1\text{CO}:1\text{H}_2$  с сохранением автотермичности нельзя, так как экзотермичности реакции ПОМ не хватает для компенсации реакции УКМ. Заметим также, что протекание реакции ПОМ снижает активность катализатора в отношении реакции УКМ. Для углекислотной конверсии необходимо образование промежуточного реакционноспособного углерода. Добавленный же кислород окисляет этот углерод, не давая ему возможность вступить в реакцию с  $\text{CO}_2$  и таким образом отравляет УКМ.

#### Паровая конверсия $\text{CO}$ (реакция водяного газа)

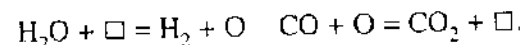


Нами уже отмечена роль паровой конверсии  $\text{CO}$  в конверсии метана в целях получения водяного газа. Длительное время конверсия  $\text{CO}$  водяным паром была главной реакцией получения водорода в промышленных процессах синтеза аммиака и метанола. В настоящее время в технологической

линии (см. рис. 9.36) паровая конверсия  $\text{CO}$  следует за паровой конверсией метана. С помощью паровой конверсии  $\text{CO}$  увеличивают концентрацию  $\text{H}_2$  в синтез-газе и одновременно уменьшают до очень малого содержание  $\text{CO}$ , который, как и  $\text{CO}_2$ , отравляет катализаторы синтеза аммиака. Реакция идет с небольшим выделением тепла и не зависит от давления. Равновесие реакции ниже 820 °С сдвинуто в сторону  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ , выше 820 °С – в сторону  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Различают высокотемпературную (370–440 °С) и низкотемпературную (230–260 °С) конверсию  $\text{CO}$ . Первоначально применяли высокотемпературную конверсию с железо-хромовыми оксидными катализаторами ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{--}10\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Оксид хрома является структурным промотором. Катализатор готовят осаждением с последующим формованием в гранулы или кольца размерами 0,6–1,0 мм. Он очень чувствителен даже к малым количествам серы. Железо находится в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и уже в реакторе восстанавливается до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Подаваемый в адиабатический реактор конверсии  $\text{CO}$  избыток водяного пара необходим для предотвращения перевосстановления катализатора до металлического железа, которое может катализировать образование углерода из  $\text{CO}$ . Давление в реакторе определяется технологическими особенностями всей линии и может достигать 3 МПа и более. Время контакта – от 3 до 9 с, при высоких давлениях – до 1 с и менее. Катализатор работает несколько лет.

Изучение механизма высокотемпературной паровой конверсии  $\text{CO}$  показало, что она протекает путем попеременного окисления-восстановления поверхности

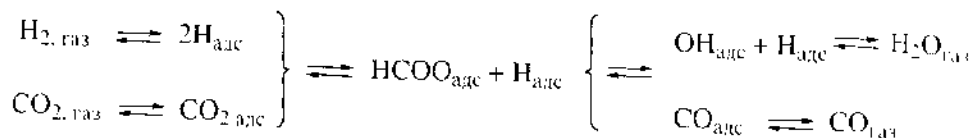


Начиная с 1962 г. применяют низкотемпературную паровую конверсию  $\text{CO}$  на цинк-медных катализаторах. В общей технологической линии она идет вслед за высокотемпературной конверсией. Газы, выходящие после высокотемпературной конверсии, содержат по условиям равновесия до 3%  $\text{CO}$ . Они охлаждаются и поступают в реактор низкотемпературной конверсии, что позволяет получить дополнительное количество  $\text{H}_2$  и уменьшить содержание  $\text{CO}$ . Максимальная рабочая температура не превышает 250 °С, максимальное давление – 1,3 МПа, время контакта ~1 с.

Катализатор перед восстановлением содержит 30%  $\text{CuO}$ , 45%  $\text{ZnO}$ , 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (иногда  $\text{SiO}_2$ ). В условиях реакции  $\text{CuO}$  превращается в металлическую медь. Роль  $\text{ZnO}$  в значительной степени заключается в защите меди от отравления серой:  $\text{ZnO}$  поглощает серосодержащие соединения. Максимальная активность и стабильность достигаются на очень малых частицах меди, которые должны быть отделены друг от друга оксидами  $\text{Zn}$  или  $\text{Al}$ .

Паровая конверсия  $\text{CO}$  на  $\text{ZnO}$  была одной из первых каталитических реакций, исследованных методом ИК-спектроскопии in situ. Это было сле-

зано в работах К. Тамару в 1970 г. Оказалось, что на поверхности ZnO в условиях катализа образуются поверхностные формиаты, идентичные формиатам после адсорбции HCOOH. Скорость разложения формиата равна скорости выделения CO и H<sub>2</sub>O в газовую фазу. На основании этих экспериментов был предложен механизм реакции

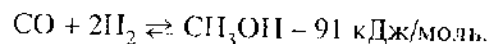


причем стадия образования CO при разложении формиата является лимитирующей. Дальнейшее исследование показало различие в строении формиатных комплексов, образующихся из CO + H<sub>2</sub>O или из CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. Энергия активации разложения второго комплекса на 15–25 кДж/моль меньше, чем первого. Был сделан вывод, что во втором случае образуется более сложный комплекс Zn(HCOO)(OH), облегчающий диссоциацию H<sub>2</sub>.

На некоторых заводах по получению водорода применяют одностадийную среднетемпературную паровую конверсию CO при 320–350 °С. Железосодержащие катализаторы при этих температурах неприменимы, потому что они катализируют образование углеводородов по Фишеру–Тропшу (см. разд. 11.4). Поэтому применяют нанесенные медные катализаторы, несмотря на их большую чувствительность к ядам и меньшую термостабильность. В последних разработках фирмы-производители водорода используют только высокотемпературную паровую конверсию CO, после чего газ поступает на адсорбционную очистку. Последняя состоит из 4–11 адсорбторов, очищающих газ от всех примесей, включая CO и CO<sub>2</sub>, при низкой температуре. Получается водород чистотой 99.99%. Отмечают очень высокую гибкость процесса, позволяющую приспособиться к любым колебаниям в составе газа. Время жизни адсорбента – более 10 лет, что близко к времени жизни всего завода.

### 11.3. СИНТЕЗ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

**Общие сведения.** Метанол (метилловый спирт) синтезируют по реакции



На рис. 11.8 показана зависимость равновесной концентрации метанола в газовой смеси от давления, температуры и мольного соотношения реагентов. Кривые рис. 11.8,а очень похожи на соответствующие зависимости для

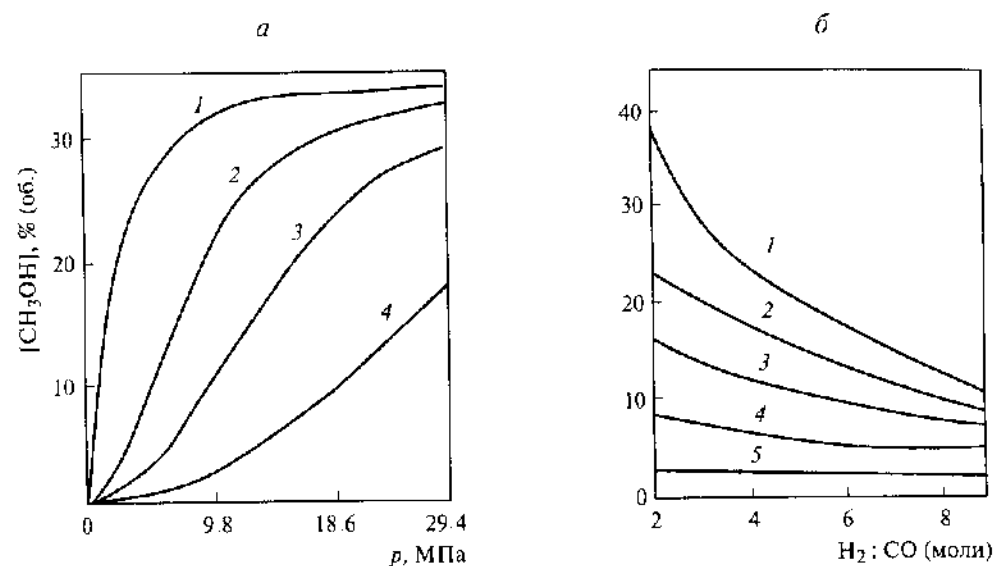


Рис. 11.8. Равновесная концентрация метанола в равновесной газовой смеси для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  при различных температурах (а), давлениях и мольных соотношениях  $\text{H}_2:\text{CO}$  (б) в исходной смеси

а) Температура, °С: 1 – 240, 2 – 300, 3 – 340, 4 – 400.

б) Давление, МПа: 1 – 24.4, 2 – 19.6, 3 – 14.7, 4 – 9.8, 5 – 4.9

синтеза аммиака (см. рис. 9.35); концентрация метанола растет с ростом давления и уменьшением температуры. Технологическая схема производства метанола также похожа на производство аммиака (см. разд. 9.9): очистка природного газа, паровая конверсия метана, паровая конверсия CO, синтез метанола при высоком давлении в трубчатых реакторах. Состав синтез-газа, идущего на синтез метанола, таков:  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ . Иногда применяют избыток  $\text{H}_2$ , который благоприятен по термодинамическим и кинетическим соображениям. Газ, выходящий из реактора, содержит 3–5%  $\text{CH}_3\text{OH}$ . После охлаждения и конденсации продуктов оставшийся газ смешивают с исходным газом и вновь подают в реактор. Продукт подвергают очистке от примесей (вода, высшие спирты, диметиловый эфир) методом ректификации.

Синтез метанола в промышленном масштабе был впервые освоен в 1923 г. в Германии на фирме BASF. В настоящее время мировое производство метанола составляет 35 млн т/год. В СССР в 1980-е годы получали метанола ~3 млн т/год. Метанол применяют для получения формальдегида, метилметакрилата, уксусной кислоты и др. В последнее время быстро расширяется сфера использования метанола для синтеза добавок, повышаю-

щих октановое число бензинов (МТБЭ и др.), а также в качестве непосредственной добавки к бензину. В значительных количествах его применяют для введения в газопроводы с целью предотвращения образования гидратов метана (см. разд. 11.1).

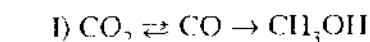
**Катализаторы.** В первых промышленных установках использовали цинк-хромовые оксидные катализаторы при 350–400 °С и 30 МПа. Катализатор получали смешением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  в присутствии воды. Активным компонентом является  $\text{ZnO}$ , а  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , по-видимому, – структурный промотор, уменьшающий спекание оксида цинка, который и в отсутствие  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  катализирует синтез метанола.

В 1960-х годах благодаря разработкам фирмы ICI («Imperial Chemical Industry») произошел повсеместный переход к медно-цинковым катализаторам (220–280 °С, 5–8 МПа). Подобные катализаторы были известны и ранее, но они высокочувствительны к сере, и лишь разработка высокоэффективных методов сероочистки позволила их применить. Состав катализаторов отличается разнообразием. Ведущие композиции:  $\text{Cu-Zn-Al-O}$  и  $\text{Cu-Zn-Cr-O}$ . В России состав катализаторов обычно включает 50–70%  $\text{CuO}$ , 20–30%  $\text{ZnO}$ , 5–15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сообщается о положительном действии на катализаторы синтеза метанола различных оксидных добавок, например  $\text{MnO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

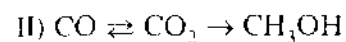
Длительное время активной фазой медно-цинковых катализаторов считалась металлическая медь, а  $\text{ZnO}$  – лишь носителем. В пользу этой точки зрения приводили данные о линейной связи между каталитической активностью и поверхностью меди в смешанном катализаторе. Однако ряд экспериментов противоречит этой гипотезе.

Изучение активности монокристаллов меди с нанесенным  $\text{ZnO}$  показало, что на грани  $\text{Cu}(111)$  нанесение  $\text{ZnO}$  в 13 раз увеличивает скорость синтеза метанола из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . С ростом заполнения  $\text{Cu}(111)$  оксидом цинка активность проходит через максимум. В то же время нанесение  $\text{ZnO}$  на грани  $\text{Cu}(110)$  и  $\text{Cu}(100)$  не увеличивает каталитической активности. Опыты с механической смесью  $\text{Cu/SiO}_2$  и  $\text{ZnO/SiO}_2$  показали, что частицы  $\text{ZnO}$  мигрируют на поверхность  $\text{Cu}$  при восстановлении водородом, способствуя образованию ионов  $\text{Cu}^+$  вблизи  $\text{ZnO}$ . Изучение активности  $\text{Cu/ZrO}_2/\text{SiO}_2$  в синтезе метанола показало, что основная роль меди сводится к диссоциативной адсорбции  $\text{H}_2$  с последующим спилловером частиц  $\text{H}$  на  $\text{ZrO}_2$ . Г.М. Юрьева считает, что активным центром является дикатион  $\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Cu}^+$ , образующийся при окислении поверхностной меди диоксидом углерода. По мнению А.Я. Розовского, в активном состоянии медь образует малые кластеры на поверхности  $\text{ZnO}$ , в которых она может находиться в состоянии  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^+$ . В условиях синтеза происходит непрерывная реконструкция поверхности меди.

**Механизм и кинетика.** Для описания макроскопического механизма синтеза метанола предлагались два альтернативных маршрута последовательного восстановления оксидов углерода:

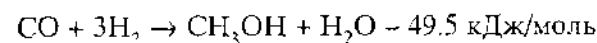


и механизм А.Я. Розовского

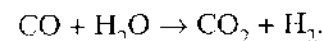


Если исходная смесь содержит  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ , то при малых временах реакции, когда равновесие первой стадии не достигается, скорость по маршруту I будет пренебрежимо мала. Если же исходная смесь содержит  $\text{CO} + \text{H}_2$ , это будет справедливо и для маршрута II. Эксперименты по зависимости селективности ( $r_{\text{CH}_3\text{OH}}/r_{\text{CO}}$ ) от времени контакта в синтезе метанола на цинк-медных катализаторах показали справедливость механизма II. Более того оказалось, что синтез метанола через гидрирование  $\text{CO}$  на данных катализаторах вообще не протекает. Синтез метанола протекает как совокупность двух реакций:

собственно синтеза метанола



и паровой конверсии  $\text{CO}$ , обсужденной нами в предыдущем разделе,



Таким образом, вместо «естественного» для химика последовательного гидрирования оксидов углерода по маршруту I,  $\text{CO}$  сначала окисляется до  $\text{CO}_2$ , который затем восстанавливается до метанола с затратой еще одной молекулы  $\text{H}_2$ . Маршрут II напоминает молекулярно-цепные реакции, в которых «избыточный» атом кислорода циркулирует между  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

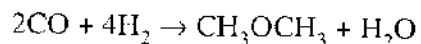
Этот вывод был доказан также в экспериментах с мечеными молекулами  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Опыты с  $^{18}\text{O}$  показали, что источником атома кислорода в молекуле  $\text{CH}_3\text{OH}$  является либо вода, либо  $\text{CO}_2$ , но не  $\text{CO}$ , как утверждал Клир. При тщательной очистке от  $\text{CO}_2$  синтез метанола из  $\text{CO} + \text{H}_2$  вообще прекращался. Такой же результат был получен на цинк-хромовых катализаторах синтеза метанола. Однако на железных катализаторах протекает последовательное гидрирование  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  и далее до  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Исследование термодесорбции и динамики превращения поверхностных соединений на цинк-медном катализаторе показало, что  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  связаны с поверхностью прочно, а  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  – слабее. В то же время протекают очень быстрые реакции замещения адсорбированного  $\text{CO}_2$  на  $\text{H}_2\text{O}$  из газовой фазы и обратно, а также замещения адсорбированного  $\text{CO}$  на  $\text{H}_2\text{O}$  (но

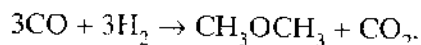


пользовать ДМЭ как новый хладагент, а за это время подготовить рынок, включая заправочную сеть, для применения ДМЭ в качестве моторного топлива. Показано также, что при больших масштабах производства ДМЭ его можно использовать в качестве топлива газотурбинных установок, что более экономично, чем сжиженный газ.

Основным методом получения ДМЭ предполагается получение его из синтез-газа состава  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ . Первой стадией является синтез метанола, далее следуют его дегидратация и паровая конверсия  $\text{CO}$ . Суммарное стехиометрическое уравнение:



или с учетом паровой конверсии  $\text{CO}$ :



Термодинамические условия процесса получения ДМЭ из синтез-газа значительно благоприятнее условий синтеза метанола. На рис. 11.9 показаны термодинамические условия получения метанола и ДМЭ при 250 °С. Образующиеся при синтезе метанол и вода превращаются в ДМЭ и  $\text{CO}_2$  в последующих реакциях дегидратации и паровой конверсии  $\text{CO}$ . Значения конверсии за проход могут поддерживаться на уровне 60–80% по сравнению с 5–30% для синтеза метанола. Это позволяет при том же давлении (8–10 МПа) и температуре на порядок повысить производительность катализатора синтеза метанола. Удаление воды из зоны реакции благоприятно и с термодинамических, и с кинетических позиций, так как вода тормозит синтез метанола. Накопление  $\text{CO}_2$  в зоне реакции можно рассматривать как потерю части углерода. Поэтому в разрабатываемых схемах производства ДМЭ предлагается поглощать  $\text{CO}_2$  и возвращать его в начало процесса для получения синтез-газа состава, близкого к  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ , по реакции

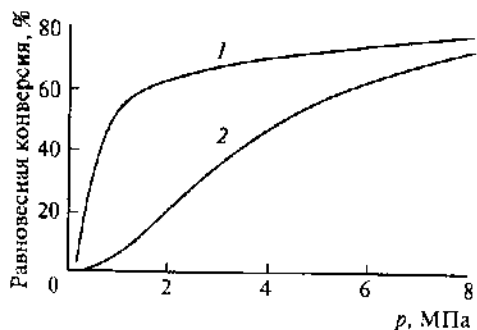


Рис. 11.9. Зависимость равновесной конверсии  $\text{CO} + \text{CO}_2$  в метанол и диметилэфир от давления при 250 °С и соотношении  $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2 = 67:30:1$

1 -  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ДМЭ}$ , 2 -  $\text{CH}_3\text{OH}$

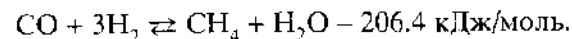
углекислотной конверсии метана. Предполагаемая себестоимость ДМЭ по различным оценкам должна быть на 5–20% ниже себестоимости эквивалентного количества метанола.

Катализатор получения ДМЭ должен обладать активностью в синтезе метанола и в дегидратации. Последовательный характер синтеза требует сочетания этих свойств в определенном соотношении. По имеющимся сведениям, чаще всего используют смеси цинк-медных катализаторов синтеза метанола и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , например смесь 90%  $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$  и 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В предлагаемой технологической схеме процесс осуществляется в трех последовательных адиабатических реакторах с промежуточным охлаждением.

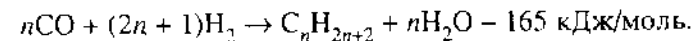
## 11.4. СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША

Гидрирование  $\text{CO}$  может осуществляться не только в спирты, но и в углеводороды. Эта реакция называется синтезом Фишера-Тропша.

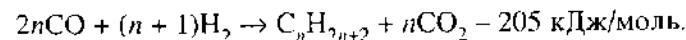
**История вопроса.** В 1902 г. П. Сабатье и Ж. Сандеран открыли гетерогенное гидрирование  $\text{CO}$  в метан (метанирование) на никелевых катализаторах при 200–300 °С.



В 1908 г. Е.И. Орлов осуществил синтез этилена гидрированием  $\text{CO}$  над  $\text{Pd-Ni}$ -катализатором при 95–100 °С и атмосферном давлении. В 1922 г. Ф. Фишер и Г. Тропш провели гидрирование  $\text{CO}$  на плавящихся  $\text{Fe}$ -катализаторах при высоких давлениях (15 МПа) и температурах, в результате которого были получены кислородсодержащие продукты (процесс «Синтол»). В 1925 г. они же опубликовали работу по каталитическому гидрированию оксида углерода при атмосферном давлении с получением жидких и твердых углеводородов.



Получаемая вода может вступать в реакцию паровой конверсии  $\text{CO}$ . В этом случае стехиометрическое уравнение синтеза Фишера-Тропша будет иметь следующий вид:



Первые промышленные установки по получению жидкого топлива из каменного угля синтезом Фишера-Тропша были пущены фирмой «Рурхеми» (Германия) в 1936 г. В основе работы этих установок лежало использование



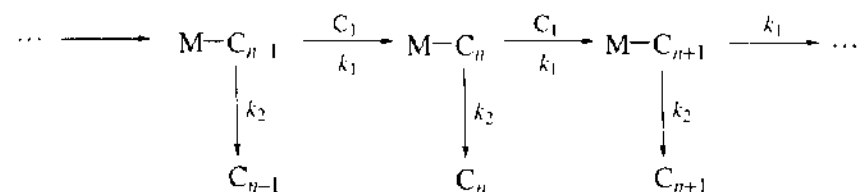
более низкотемпературных (200 °С) кобальтовых катализаторов, работающих при атмосферном давлении. Во время Второй мировой войны Германия, отрезанная от источников нефти, интенсивно развивала получение синтетического топлива из угля (уголь был источником синтез-газа). В 1943 г. в Германии этим методом производили 600 тыс. т бензина и дизельного топлива. После войны заводы по получению топлива методом Фишера–Тропша некоторое время работали. В частности, работал завод в Освенциме (Польша), построенный немцами. Три завода были вывезены в СССР по репарациям и смонтированы в Ангарске, Салавате и Новочеркасске. В настоящее время все эти установки закрыты в связи с тем, что получение жидкого топлива из нефти значительно дешевле.

Единственной страной, продолжающей крупномасштабное производство углеводородов по методу Фишера–Тропша, является ЮАР. Это объясняется тремя причинами: 1) действовавшим длительное время эмбарго на ввоз нефти в знак протеста против апартеида в ЮАР; 2) удаленностью от источников нефти; 3) наличием богатых залежей дешевого угля. В 1955 г. в г. Сасолбурге (ЮАР) фирма САСОЛ (SASOL – «Suid Afrikaanse Steenkool Olie en Gaskorporasie») ввела в строй первый завод по выпуску жидкого топлива из угля методом Фишера–Тропша. Уголь поступает непосредственно из угольных копей по транспортеру для получения синтез-газа. Затем были построены заводы САСОЛ-2 и САСОЛ-3. В настоящее время в ЮАР производят этим методом 5–6 млн т/год углеводородов. Процесс все же является убыточным и дотируется государством как национальное достояние. Производство в ЮАР ориентируется не столько на производство моторного топлива, сколько на получение отдельных более ценных фракций, например низших олефинов.

В последнее время в связи с ростом цен на нефть и предстоящим исчерпанием ее источников интерес к синтезу Фишера–Тропша на основе синтез-газа из природного газа или угля снова возобновился. Экономические расчеты показывают, что получение жидкого топлива синтезом Фишера–Тропша может конкурировать с бензином из нефти при цене последнего 16–18 дол./баррель. При изменении цен на нефть уже в ближайшее время этот процесс может стать экономичным.

В разд. 11.2 сказано о запущенном в 1993 г. процессе «Шелл» в г. Бинтулу (Малайзия) мощностью 470 тыс. т/год, на котором получали воскообразные углеводороды, а затем из них – дизельное топливо. Фирмы САСОЛ и «Филипс Петролеум» объявили о строительстве большого завода по производству углеводородов в Катаре в 2002 г. Возобновился интерес к превращению природного газа в углеводороды на месте добычи газа и последующей транспортировке жидких продуктов.

**Распределение продуктов по молекулярной массе.** Для описания роста цепи углеводорода на металле М применяется схема, впервые предложенная Р.Б. Андерсоном:



После каждого акта включения мономера  $\text{C}_1$ , полученного из  $\text{CO}$ , в растущую цепь происходит последующий акт удлинения цепи с той же константой скорости  $k_1$  или обрыв цепи с константой скорости  $k_2$ , приводящий к образованию очередного продукта. Предполагается, что константы  $k_1$  и  $k_2$  не зависят от длины цепи и что ни молекулы  $\text{C}_2$ , ни более длинные молекулы в растущую молекулу не внедряются. В этом случае массовая доля углеводородов ( $W_n$ ) с числом атомов углерода  $n$  изменяется по закону распределения Шульца–Флори (также Андерсона–Шульца–Флори), близкому к геометрической прогрессии

$$W_n = n\alpha^{n-1} (1 - \alpha)^2, \quad (11.4a)$$

в которой величина  $\alpha$  равна  $k_1/(k_1 + k_2)$ . Таким образом,  $\lg(W_n/n)$  линейно зависит от  $n$ , и по его наклону,  $\lg\alpha$ , можно определить соотношение  $k_1/k_2$  (рис. 11.10).

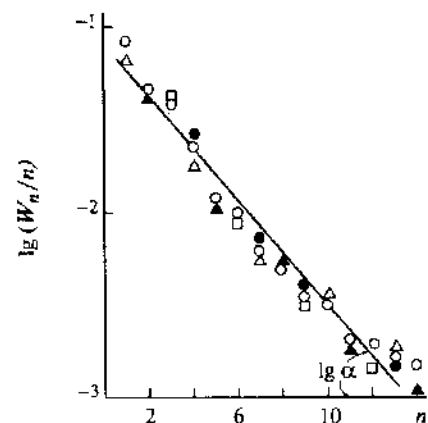


Рис. 11.10. Распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша на различных железных катализаторах

$n$  – число атомов С в молекуле углеводорода. Разные значки соответствуют катализаторам различных фирм

Максимальная массовая доля углеводородов ( $W_{n, \text{max}}$ ) при  $n > 1$  описывается уравнением

$$W_{n, \text{max}} = 4n \frac{(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}} \quad (11.5)$$

Зависимость (11.5) накладывает ограничения на селективность синтеза Фишера–Тропша. Из рис. 11.11 видно, что невозможно найти катализатор углеводородов  $C_n$  синтеза, который давал бы селективно только одно соединение, исключая соединения  $C_1$  – метан и метанол. Однако можно получить продукт, содержащий совокупность индивидуальных соединений, например дизельное топливо  $C_9$ – $C_{25}$ . Если величина  $\alpha$  установлена, она полностью обуславливает распределение продуктов. Константа Шульца–Флори  $\alpha$  зависит от состава катализатора и размера частиц, а также от условий проведения процесса.

Отклонения от распределения Шульца–Флори объясняют вторичными реакциями, например внедрением образующихся олефинов в растущую цепь молекулы, гидрированием и изомеризацией по двойной связи, реадсорбцией олефинов и возможностью вторичного роста цепи. Наибольшие отклонения наблюдаются для молекул  $C_3$ – $C_7$  и особенно  $C_2$ . Селективное распределение для малых молекул можно получить путем подбора размеров пор, например на металл-цеолитных катализаторах.

**Катализаторы.** Наиболее активными катализаторами синтеза Фишера–Тропша являются Fe, Co, Ni, Ru. Первые два из них применяют в промышленности. Железные катализаторы превосходят по производительности кобальтовые и более селективны. Никель обладает наивысшей гидрирующей способностью и на нем образуется только метан. Другие металлы VIII группы (Ir, Pd, Pt, Rh, Os) проявляют низкую активность. Кобальтовые катализаторы обладают большей гидрирующей способностью, чем желез-

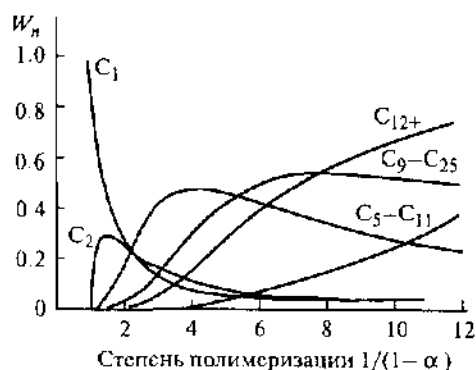


Рис. 11.11. Ограничения селективности в синтезе Фишера–Тропша, вычисленные по уравнению (11.5)

Фракция:  $C_2$ ,  $C_{11}$  – бензиновая,  $C_9$ ,  $C_{25}$  – дизельная

ные, и больше склонны к преимущественному образованию насыщенных углеводородов, в том числе метана. На железных катализаторах в основном протекает образование олефинов, хотя максимальный выход наиболее дефицитных олефинов  $C_2$ – $C_4$  составляет лишь 27%. При увеличении температуры длина цепи продукта уменьшается; при этом растет и выход метана.

В условиях катализа формируется неравновесная многофазная система катализатора с разделением функций между разными фазами и разными центрами. Ее структура, состав и каталитические свойства определяются как составом исходных компонентов, так и условиями формирования. Например, меняя последовательность обработки газами, можно получить двух- и трехфазные катализаторы металл–оксид–карбид с разными каталитическими свойствами. На рис. 8.4 (см. разд. 8.3) было показано образование двухфазного катализатора  $Fe_3O_4 + \chi-Fe_5C_2$  в условиях гидрирования CO на железном катализаторе.

Рутений отличается от других катализаторов тем, что он проявляет активность при низких температурах ( $\sim 100$  °C). В отличие от Fe и Co, рутений не требует промоторов. При давлении 30 МПа на нем образуется преимущественно метан, но при очень высоком давлении (100–200 МПа) на нем получают высокомолекулярные продукты. Промышленному применению Ru препятствуют недостаточная производительность и высокая стоимость.

Для повышения выхода олефинов используют биметаллические, высокодисперсные металлические и формоселективные катализаторы.

Повышение селективности по низким углеводородам может быть достигнуто введением в катализатор второго компонента, который подавлял бы рост цепи и обеспечивал десорбцию низкомолекулярных продуктов. В биметаллических катализаторах общая гидрирующая активность определяется более активным компонентом: в Co–Fe – кобальтом; в Ni–Fe – никелем; в Fe–Mn – железом. В то же время селективность может определяться вторым компонентом. Очевидно, что более активный компонент участвует в активации  $H_2$ , а менее активный может принять участие в активации CO. Добавки Ti, V, Mo и Mn подавляют образование углеводородов больше  $C_8$ . Гидрирование CO на железо-марганцевом катализаторе (Mn:Fe = 9:1) приводит к образованию продукта, содержащего до 90% олефинов (в основном  $C_2$ – $C_4$ ), хотя и снижает активность. Высокая селективность железо-марганцевых катализаторов объясняется высокой дисперсностью железокарбидных кластеров, разделенных неактивным оксидом Mn. Биметаллические катализаторы, приготовленные из смешанных карбониллов Fe и Co, показали активность, характерную для Co, и селективность, характерную для Fe. Значительное увеличение скорости

реакции наблюдали на Co—Ru- и Co—Re-катализаторах, причем образовывались углеводороды высокой молекулярной массы.

Высокодисперсные железные катализаторы получали путем пропитки носителя карбонилами железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  с последующим их термическим разложением. Селективность таких катализаторов в отношении низших олефинов превышала 50%, причем резкий максимум на кривой распределения продуктов соответствовал углеводородам  $\text{C}_2$ — $\text{C}_3$ . Разложение нанесенного кластера  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$  привело к образованию частиц Fe размером меньше 2 нм с селективностью по пропилену 45% в течение первых часов, после чего селективность смещалась в сторону образования высокомолекулярных углеводородов.

Модифицирование катализаторов изменяет их активность и селективность. Добавка к железу щелочных промоторов (0.5–1.0%) — Rb, K, Na, Li — ведет к росту активности и повышению селективности реакций, в которых расходуется CO. При этом: 1) возрастает средняя молекулярная масса продуктов; 2) падает выход метана; 3) растет выход олефинов; 4) растет выход кислородсодержащих продуктов; 5) уменьшаются коксоотложение и карбидообразование. Добавка K снижает также образование метана на Ni и Ru.

Щелочные добавки, как и в синтезе аммиака, считают «электронными» промоторами. Удельная поверхность Fe при этом уменьшается. Чтобы компенсировать этот эффект, добавляют структурные промоторы:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  и  $\text{MgO}$ . После восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  кристаллики промотора разделяют кристаллиты  $\alpha$ -Fe и обеспечивают его большую поверхность. Высокая удельная поверхность обусловлена также нанесением Fe на носители:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или C.

Кобальтовые катализаторы, применявшиеся в промышленности, модифицировали добавкой  $\text{ThO}_2$ . Типичный состав: Co (100) +  $\text{ThO}_2$  (18) + кизельгур (200). Главная роль  $\text{ThO}_2$  — препятствовать спеканию частиц Co. Вместо  $\text{ThO}_2$ , который радиоактивен, стали применять также  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ .

Селективное гидрирование CO с отклонением от распределения Шульца—Флори удается осуществить с использованием цеолитов в качестве носителей. В цеолитах ZSM-5 поры не могут вмещать молекулы углеводородов более  $\text{C}_{10}$ . Применение Co- и Ru-содержащих цеолитов ZSM-5 позволило осуществить превращение синтез-газа в бензин с высоким содержанием ароматических углеводородов. На более широкопористых фожазитах, содержащих Fe, Co или Ru, были селективно получены углеводороды  $\text{C}_1$ — $\text{C}_6$ . В этом случае оба фактора — высокая дисперсность и наличие пор определенного размера — способствуют повышению селективности. На цеолите Co—Cd—A наблюдали выход пропилену 90–100%.

Высокоселективный синтез кислородсодержащих соединений  $\text{C}_2$  из CO и  $\text{H}_2$  может быть осуществлен на родневых катализаторах. Например, на катализаторе 2.5% Rh/ $\text{SiO}_2$  при 300 °C и 7 МПа было получено до 45% кислородсодержащих продуктов, из которых главным был этанол. Высокая селективность превращения в  $\text{C}_2$ -оксигенаты наблюдалась на кобальтовых катализаторах с добавкой Ir, Ru, Re, Pt, Rh, модифицированных щелочами.

**Технология.** Для технической реализации синтеза Фишера—Троппа были разработаны реакторы трех типов: с неподвижным слоем, с кипящим слоем и с суспензионным слоем (slurry-reactor).

Реакторы с неподвижным слоем применяли в Германии как для кобальтовых, так и для железных катализаторов. Они более пригодны для получения высших алканов. Катализатор помещали в 2050 трубок. Для отвода тепла трубки погружали в кипящую воду с генерацией пара. Преимущество реактора с неподвижным слоем — легкость отделения продукта, но реактор имеет сложное устройство. Со временем частицы катализатора забиваются коксом и требуют замены. Многотрубчатый реактор использовали на заводе фирмы «Шелл» в Малайзии для получения воскообразных углеводородов.

В фирме SACOL (ЮАР) применяют реакторы с катализатором в кипящем слое или в пневмотранспортном потоке при 340–360 °C и давлении 20–40 МПа с производительностью до 500 и даже 850 тыс. т/год. Катализатор можно непрерывно регенерировать путем его вывода и подпитки новым. В таком реакторе получают преимущественно легкие углеводороды ( $\text{C}_1$ — $\text{C}_{11}$ ) с высоким содержанием олефинов. Применение высоких температур и железного катализатора ведет к образованию  $\text{CO}_2$  по реакции конверсии водяного газа, что представляет собой нецелесообразное расходование CO.

В суспензионных реакторах синтез-газ барботирует через суспензию измельченного катализатора (меньше 50 мкм). В качестве среды используют нелетучие высококипящие продукты. В этом реакторе нетрудно заменить катализатор во время работы по мере его закоксовывания и процесс можно проводить при более высокой температуре, чем процессы с неподвижным слоем. В суспензионном слое катализатор работает в изотермических условиях. В нем можно более широко варьировать условия процесса и состав получаемого продукта. Его недостаток — пониженные скорости переноса реагентов из газовой фазы к катализатору. Суспензионный реактор считают наиболее эффективным для получения чистого дизельного топлива. В настоящее время разработаны суспензионные реакторы мощностью 425 тыс. т/год жидких углеводородов. Кобальтовые катализаторы имеют большую продолжительность жизни, чем железные, потому что они меньше реокисляются водой.

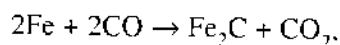
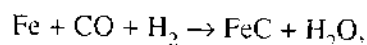
Полученные продукты разделяют на водную фазу, органическую фазу и хвостовой газ. Из хвостового газа выделяют метан, водород, низшие олефины, из водной фазы – кислородсодержащие продукты. Углеводородные продукты подвергают перегонке для извлечения бензина и дизельного топлива. Отделение воскообразных углеводородов от катализатора затруднено вследствие дезинтеграции последнего. Для этого применяют центрифугирование, фильтрацию, декантацию, магнитную технику и т.д. Далее, в зависимости от цели процесса, продукт подвергают каталитическому риформингу, изомеризации, гидрокрекингу или селективной гидродепарафинизации. Соотношение бензин:дизельное топливо может изменяться в широких пределах от 10:1 до 1:10.

**Механизм.** Один из первых предложенных механизмов синтеза Фишера–Тропша заключался в адсорбции CO, его гидрировании до поверхностных метиленовых групп  $-\text{CH}_2-$  и их последующей полимеризации. Однако поверхностные  $\text{CH}_2$ -группы трудно наблюдать экспериментальными методами.

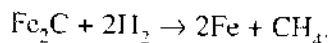
По данным РФЭС, рамановской и ИК-спектроскопии, а также кинетических и изотопных методов, на поверхности катализаторов синтеза Фишера–Тропша обнаружены три основные формы углерода: графит, который, по всем данным, неактивен в синтезе Фишера–Тропша; карбидный углерод, участвующий в синтезе  $\text{CH}_4$  и высших алканов; частично гидрированный углерод  $\text{CH}_x$ , который может гидрироваться далее до  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Имеются также данные об образовании на Fe рыхлого углерода, который также гидрируется водородом. Среди частиц, обнаруженных на поверхности катализатора с помощью кинетических и физико-химических методов, имеются частицы  $\text{CH}$ , алкильные группы, поверхностные формиаты, карбонаты и карбоксилаты. Последние, вероятно, образуются из  $\text{CO}_2$ , появляющегося при паровой конверсии CO.

Рассматривают два противоположных механизма гидрирования CO: диссоциативный и ассоциативный.

Согласно первому из них, в присутствии CO происходит карбидизация металла (или образование других форм углерода при диссоциации CO):

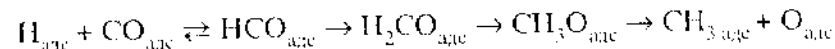


после чего при взаимодействии с водородом образуются углеводороды:

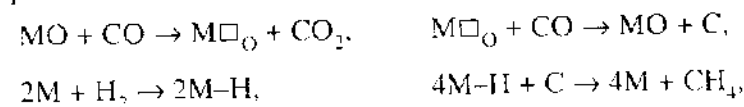


Согласно ассоциативному механизму, CO и  $\text{H}_2$  из газовой фазы реагиру-

ют с атомами металла, образуя на его поверхности комплексы, например,



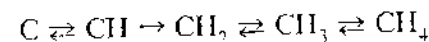
По данным О.С. Морозовой, на Fe-катализаторе активные центры находятся, по-видимому, на границе карбид–оксид (протяженный дефект), см. рис. 8.4. Скорость гидрирования CO и выход углеводородов возрастали с ростом соотношения содержания карбидной и оксидной фаз в катализаторе. В стационарном катализе не наблюдали фазы металлического Fe. Можно представить себе следующий механизм образования метана на границе карбида с оксидом:



где  $\square_{\text{O}}$  – кислородная вакансия на поверхности катализатора. Имеются данные о том, что для адсорбции CO на Fe-катализаторе необходима определенная степень окисленности железа. В таком варианте активация CO происходит на окисленных центрах, а активация  $\text{H}_2$  – на восстановленных центрах.

В отличие от Fe и Ni, на Co и Ru карбиды обнаружены не были и поэтому для них карбидные механизмы синтеза Фишера–Тропша не рассматриваются. По данным туннельной микроскопии, полученным на грани монокристалла Co(0001), свежая грань малоактивна в синтезе Фишера–Тропша и становится активной лишь после полной ее реконструкции с образованием большого числа дефектов.

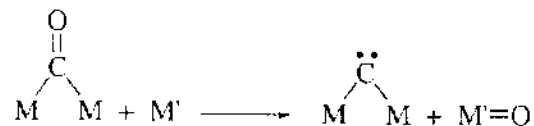
Активный углерод существует в достаточно узкой температурной области – от 200 до 450 °C. Выше 450 °C он превращается в неактивный графит, а ниже 200 °C диссоциация CO не происходит. Методами РФЭС in situ и ИК-спектроскопии была установлена последовательность превращений углерода при его гидрировании на Ni-пластине:



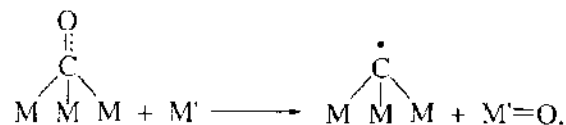
В основном поверхность Ni в условиях реакции покрыта  $\text{CH}$ -группами (Ni–CH), и их гидрирование, по-видимому, как и в случае Fe, является лимитирующей стадией. При низких температурах наблюдаются также мостиковые группы Ni– $\text{CH}_2$ –Ni, но они удаляются с поверхности еще до достижения температуры метанирования.

Согласно ИК-спектроскопическим данным Г. Соморджая, наиболее устойчивой формой CO на Fe или Co является мостиковый CO ( $\nu_{\text{CO}}$  1800–1900  $\text{cm}^{-1}$ ), сохраняющийся до температуры реакции. Его диссоциация сопрово-

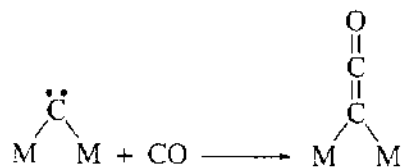
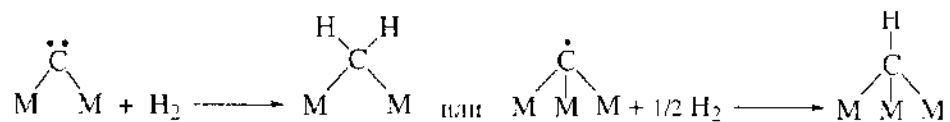
ждается образованием поверхностного карбида (или карбена) и оксида



или

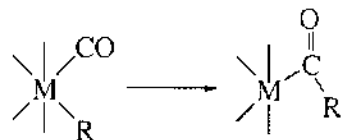


Далее поверхностные карбиды могут подвергаться гидрированию или карбоксилированию. Последнее приводит к образованию кетенов, т.е. C-C-связи.



Гидрирование кетена инициирует дальнейшее образование углеводородов с числом атомов углерода больше двух. На Ni, Ru и Fe гидрирование CO происходит преимущественно через разрыв C-O-связи в молекуле монооксида углерода, а на Rh и Mo – через разрыв этой связи в комплексе HCHO. Однако подобные комплексы образуются лишь на окисленных Rh и Mo, на металлах же происходит метанирование.

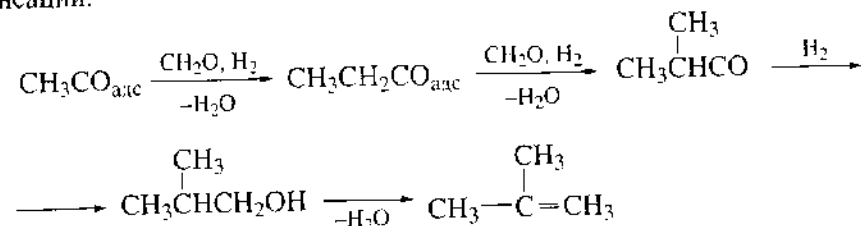
Другой механизм образования C-C-связи – *цис*-внедрение лигандов, рассмотренное нами в разд. 7.7. Для внедрения молекулы CO механизм выглядит следующим образом:



Металлы Co, Ni, Ru склонны к образованию карбониллов. Эксперименты с молекулами этилена и пропиена, мечеными  $^{14}\text{C}$ , показали, что на Co-катализаторах не CO внедряется в растущую цепь, а углеводород внедряется у основания карбонильной группы.

**Селективное гидрирование CO в изоалканы и изоолефины.** В связи с ростом спроса на высокооктановое топливо, не содержащее ароматических углеводородов, растет спрос на разветвленные углеводороды и спирты. Изобутиловый спирт (12–14%) получался в смеси с метанолом (50%) в присутствии катализатора  $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$  на заводах «Лойна» в Германии (позднее в ГДР) с 1935 по 1990 г. Температура процесса 320–380 °C, давление 32.5 МПа, мощность 300 тыс. т/год. В последнее время фирма BASF предложила новый катализатор  $\text{ZrO}_2-\text{ZnO}-\text{MnO}-\text{K}_2\text{O}-\text{Pd}$  (25 МПа, 425 °C).

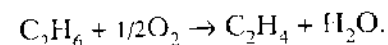
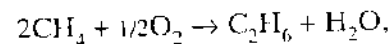
К. Маруйя в 1992 г. впервые привел данные о селективном гидрировании CO в изобутилен, изопентен, изопрен и др. Катализаторами являются  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и другие оксиды, модифицированные сверхосновными добавками. Механизм реакции резко отличается от механизма обычного синтеза Фишера-Тропша. Распределение углеводородов отличается от распределения Шульца-Флори: резкий максимум наблюдается на  $\text{C}_4$  или  $\text{C}_5$ . При 250 °C получают разветвленные альдегиды и кетоны, а при 350 °C – изоолефины. Методами ЯМР- и ИК-спектроскопии *in situ* на поверхности при 300–400 °C были обнаружены группы  $\text{HCOO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{O}$ . Синтез изобутилена в этом случае может происходить по механизму альдольной конденсации.



Имеются также попытки совместить синтез Фишера-Тропша с изомеризацией, для того чтобы при гидрировании CO получать изоалканы. Температуры протекания обоих процессов близки, поэтому можно пытаться ввести катализаторы того и другого процесса в один и тот же реактор.

## 11.5. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА

Окислительная конденсация метана (ОКМ) представляет собой взаимодействие двух молекул  $\text{CH}_4$  в присутствии кислорода или других окислителей с образованием этана и этилена, реже – более тяжелых углеводородов.



Первые сведения о целенаправленном синтезе этилена методом окислительной конденсации метана на окисдных катализаторах сообщены в патенте США 1980 г. В 1981 г. Т. Фанг и К. Йе показали, что при взаимодействии метана с  $\text{ThO}_2/\text{SiO}_2$  при  $800^\circ\text{C}$  образуются углеводороды:  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ . В 1982–1984 гг. появились работы по высокой каталитической активности в этой реакции  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}/\text{MgO}$ . После этого число работ нарастало лавинообразно и в начале 1990-х годов достигало 200 статей в год, а затем стало быстро спадать. По некоторым экономическим расчетам последних лет, ОКМ пока не может конкурировать с другими методами получения этилена.

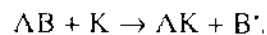
Окислительная конденсация метана протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Целесообразно рассмотреть его особенности.

**Гетерогенно-гомогенный катализ.** М.В. Поляков был первым, кто еще в 1920-х годах открыл явление зарождения реакции на поверхности катализаторов с последующим продолжением реакции в газовой фазе. Это явление было названо гетерогенно-гомогенным катализом. Впоследствии подобные механизмы были обнаружены и для каталитических реакций в жидкой фазе. В большинстве случаев реакция инициируется на поверхности. Далее протекает радикально-цепная реакция в газовой (или жидкой) фазе, в которой образуются продукты. Обрыв цепей происходит на поверхности или в объеме. Реже находят случаи, когда поверхность катализатора участвует в стадиях развития и даже разветвления цепей. Подавляющее число изученных до сих пор гетерогенно-гомогенных реакций являются экзотермическими реакциями глубокого или частичного окисления. Гетерогенно-гомогенный механизм наблюдался также в реакциях хлорирования, некоторых реакциях полимеризации и разложения нестойких кислородсодержащих соединений.

Для перехода гетерогенной реакции в объем необходима реализация трех условий:

- 1) молекула одного из реагентов должна образовывать на поверхности свободные радикалы;
- 2) образующиеся радикалы должны десорбироваться до того, как они прореагируют или рекомбинируют;
- 3) должны существовать термодинамические и кинетические возможности дальнейшего развития в объеме цепной реакции.

При каталитической реакции обычно, благодаря адсорбции, снижается энергия разрыва связи молекулы АВ. Гетерогенно-гомогенный катализ облегчен в тех случаях, когда при диссоциативной адсорбции молекулы АВ с поверхностью катализатора К связывается лишь один радикал, а второй уходит в объем:



В этом случае энергия диссоциации молекулы АВ снижается меньше, чем при адсорбции обоих образующихся радикалов, но зато не требуется дополнительной энергии на отрыв радикалов  $\text{B}^*$  от поверхности.

Длительное время главным методом доказательства гетерогенно-гомогенного катализа был метод отдельного калориметрирования, разработанный А.А. Ковальским. В этом методе с помощью дифференциальной термопары измерялся градиент температур ( $\Delta T$ ) между поверхностью и центром реакционной зоны. Один спай термопары в сосуде укрепляли в центре цилиндрического реактора, второй – у стенки. Возможны два варианта: 1) катализатор нанесен тонким слоем на стенку реактора и 2) катализатор нанесен на стенки капилляра в центре реактора.

В первом случае при гетерогенной реакции все тепло выделяется на катализаторе; в стационарном режиме температура газа будет равна температуре ( $\Delta T_{\text{гет}} = 0$ ) стенки и дифференциальная термопара не будет показывать разницы между этими температурами. При гомогенной реакции выделяющееся тепло нагреет газ и температура газа будет выше температуры стенки на величину

$$\Delta T_{\text{гом}} = Q_{\text{гом}} / 4\pi\lambda, \quad (11.6)$$

где  $Q_{\text{гом}}$  – количество тепла, выделяющегося на единицу длины реактора в секунду, кДж;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности реагирующих газов. Таким образом, в данном случае разность температур ( $\Delta T_{\text{гом}}$ ) пропорциональна скорости гомогенной реакции. На рис. 11.12 кривая 1 показывает распределение температуры для случая такой реакции по радиусу сосуда ( $R$ ).

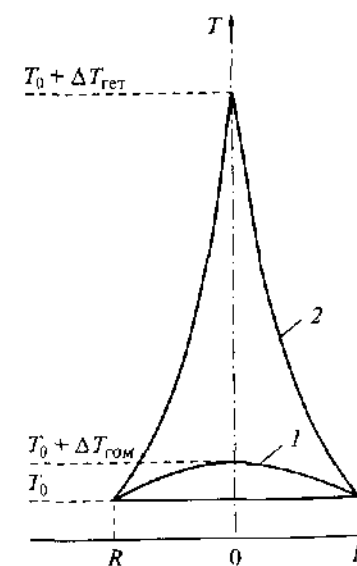


Рис. 11.12. Распределение температур по радиусу в реакторе А.А. Ковальского

1 – катализатор нанесен на стенку сосуда,  
2 – катализатор нанесен на капилляр

При протекании процесса по гетерогенно-гомогенному механизму, если катализатор нанесен на стенки сосуда, разогрев газа в центре реактора  $\Delta T$  будет несколько меньше, чем при гомогенной реакции. Кроме того, разогрев будет пропорционален только скорости гомогенной стадии реакции, т.е.  $\Delta T_{\text{гом}} > \Delta T > 0$ . Если наблюдаемая  $\Delta T = 0$ , то реакция гетерогенная, если  $\Delta T$  равна вычисленной величине  $\Delta T_{\text{гом}}$ , то реакция гомогенная. Промежуточные значения  $\Delta T$  характерны для гетерогенно-гомогенной реакции и определяют ее долю.

Во втором случае катализатор нанесен на капилляр, а стенки реактора оставлены чистыми. При протекании только гомогенной реакции разогрев термопары в центре реактора остается таким же ( $\Delta T_{\text{гом}}$ ) и распределение температур будет характеризоваться кривой 1 на рис. 11.12. Для гетерогенного процесса все тепло выделится на поверхности капилляра, и разогрев его ( $\Delta T_{\text{гет}}$ ) будет значительно больше, чем в предыдущем случае. При той же скорости выделения тепла разогрев определится кривой 2 на рис. 11.12. Если процесс протекает по гетерогенно-гомогенному механизму, измеренная разность температур ( $\Delta T$ ) складывается из разогрева, вызванного гетерогенной и гомогенной реакциями и  $\Delta T_{\text{гом}}$  будет больше, а  $\Delta T_{\text{гет}}$  будет меньше. В этом случае разогрев центральной термопары определяется уравнением

$$\Delta T = Q_{\text{гет}}/2\pi\lambda \ln(R/r) + Q_{\text{гом}}/4\pi\lambda, \quad (11.7)$$

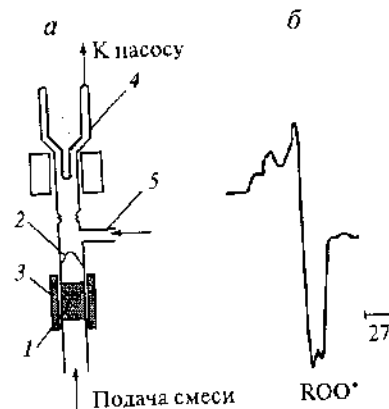
где  $Q_{\text{гет}}$  и  $Q_{\text{гом}}$  – количества тепла, выделяемого за 1 с на 1 см длины капилляра в результате гетерогенной реакции и за 1 с на 1 см длины сосуда в результате гомогенной реакции соответственно (кал);  $R$  и  $r$  – радиусы сосуда и капилляра соответственно.

В другом методе обнаружения гетерогенно-гомогенного механизма сопоставляют скорость реакции или выход продуктов в реакторах со свободным объемом над катализатором и при заполнении реактора инертным материалом (кварц, фарфор, нержавеющая сталь и т.д.).

Метод разного зернения катализатора основан на изменении скорости реакции в зависимости от величины свободных объемов между зернами катализатора. Если реакция протекает в кинетическом режиме гетерогенно, то удельная производительность катализатора (при прочих равных условиях) не будет зависеть от размера зерен или свободных объемов между зернами. В случае гетерогенно-гомогенной реакции удельная производительность будет зависеть от размера межзеренного объема: чем выше зазоры между зернами, тем выше удельная производительность катализатора. Для того чтобы устранить объемные стадии, можно располагать катализатор между двумя слоями насадки из инертного материала. Межзеренный объ-

Рис. 11.13. Схема каталитического реактора с вымораживанием радикалов *in situ* (а) и ЭПР-сигнал вымороженного радикала  $\text{CH}_3\text{O}_2^*$  в матрице  $\text{CO}_2$  (б)

1 – катализатор, 2 – диафрагма со щелью, 3 – нагреватель, 4 – сосуд Дьюара, 5 – ввод газа



ем можно изменять также, проводя реакцию в кипящем слое, изменяя его высоту (т.е. меняя степень флюидизации).

Прямым доказательством наличия объемных радикально-цепных стадий реакции, инициированной катализатором, является спектроскопическое обнаружение свободных радикалов в газовой фазе. Однако чувствительность ЭПР-спектрометров обычно недостаточна для обнаружения радикалов в газовой фазе ( $10^{11}$ – $10^{12}$  частиц в объеме резонатора радиоспектрометра). А.Б. Налбандян и сотрудники разработали для повышения чувствительности метод вымораживания радикалов непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР (рис. 11.13). Над кварцевым реактором с катализатором в резонаторе помещали «ловушку» для радикалов – сосуд Дьюара с жидким азотом. В случае окисления метана радикалы  $\text{CH}_3^*$ , вылетающие с поверхности катализатора, окисляются в газовой фазе до пероксидных радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2^*$ , а последние вымораживаются в резонаторе в матрице  $\text{CO}_2$ , который одновременно образуется при окислении метана или его специально подмешивают к смеси. Скорость накопления свободных радикалов, измеренная по накоплению их в матрице, сопоставляют с суммарной скоростью реакции. Метод вымораживания свободных радикалов был развит и применен для исследования механизма ОКМ в работах Дж. Лансфорда и сотрудников.

**Катализаторы.** За 20 лет исследований изучено огромное число окислительных катализаторов ОКМ. Использовали разные условия протекания процесса. Поэтому результаты трудно поддаются сравнению. На селективность процесса сильно влияет соотношение  $\text{CH}_4:\text{O}_2$ . При отсутствии кислорода в газовой фазе ОКМ может протекать за счет кислорода катализатора. В этом случае селективность может достигать 100%.

По совокупности данных можно найти некоторые общие закономерности. Прежде всего отметим, что все хорошие катализаторы проявляют активность и селективность в одном и том же интервале температур: 700–850 °С.

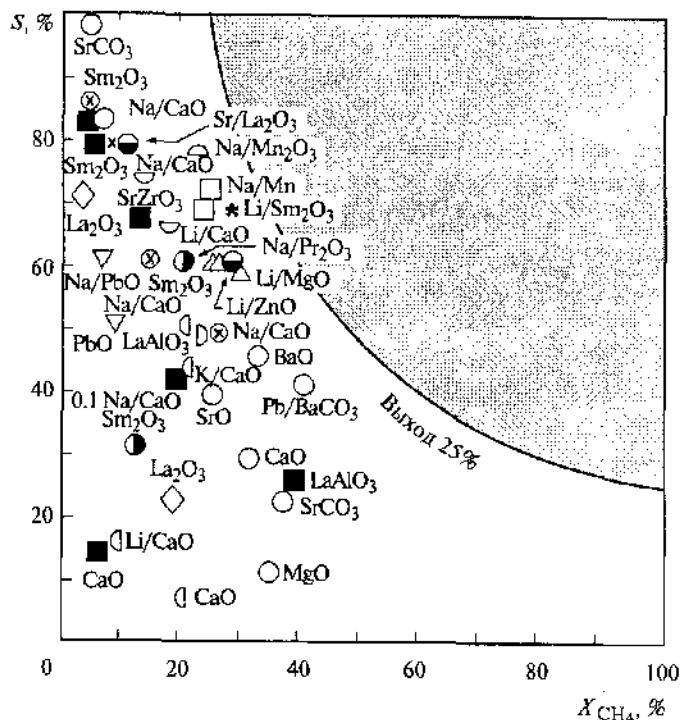


Рис. 11.14. Активность и селективность различных катализаторов окислительной конденсации метана

Максимальные выходы  $C_2$ -углеводородов (этан и этилен) 20–23% достигаются на оксидах щелочно-земельных и редкоземельных металлов, а также на  $PbO$  и  $MnO_x$ . На рис. 11.14 показана зависимость между конверсией метана и  $C_2$ -селективностью. Граничная линия показывает предельный выход ~25%. Были сообщения о выходе 30.8% и даже 32.3%, но ни одно из подобных сообщений не было подтверждено последующими исследователями. Выходы ~30% были получены в присутствии хлорсодержащих соединений:  $CH_3Cl$ ,  $CCl_4$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $Cl_2$ , а также при нанесении на оксиды значительных количеств  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CsCl$ .

Наивысшая скорость реакции была получена на  $Sm_2O_3$  – 823 мкмоль/г·с при 750 °С. Высокие значения скорости и селективности наблюдались и на других оксидах редкоземельных металлов:  $Nd_2O_3/MgO$ ,  $La_2O_3/MgO$ . Оксиды непереходных металлов, в особенности щелочные и щелочно-земельные оксиды и  $PbO$ , значительно более активны, чем оксиды переходных металлов, на которых протекает глубокое окисление метана. Исключения составляют активные и селективные оксиды  $Mn$ , но неактивные оксиды  $Mn$  не селективны. Широко изучавшийся катализатор  $Li/MgO$ , полученный Лансфордом, имел активность на 3 порядка ниже, чем активность  $Sm_2O_3$ .

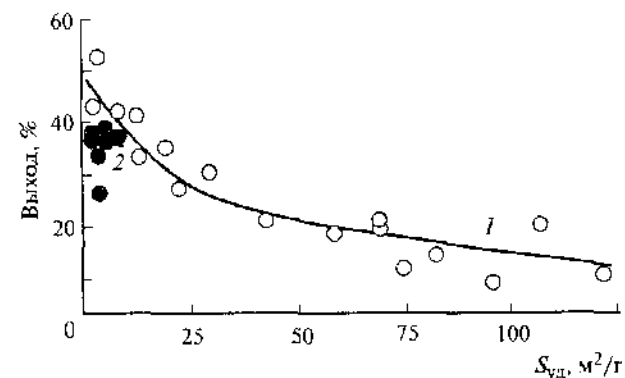


Рис. 11.15. Зависимость выхода  $C_2$ -углеводородов от удельной поверхности катализаторов на основе чистого  $MgO$  (1) и с добавками (2)

но показал селективность до 80%. Ряд активных и селективных катализаторов был найден также среди сложных оксидов со структурой перовскита:  $BaPbO_3$ ,  $BaSnO_3$ ,  $MnTiO_3$  и др. Одним из лучших катализаторов ОКМ оказалась  $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ .

Были попытки скоррелировать активность и селективность с различными свойствами оксида-катализатора: с кристаллической структурой оксида, типом проводимости, шириной запрещенной зоны и т.д. Все эти попытки оказались малоудачными.

Особенно часто связывали активность и селективность с основными свойствами поверхности. Однако, как показывают данные Института химической физики по ОКМ на оксидах  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Pb$  с добавкой оксидов  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Cs$ , никакой корреляции между скоростью образования  $C_2$ -углеводородов и основностью (измеренной, например, по адсорбции  $CO_2$ ) не наблюдается. В случае катализатора  $Li/MgO$  было показано, что  $CO_2$  отравляет центры как глубокого, так и парциального окисления. В результате активность уменьшается, а селективность изменяется мало. В случае же  $Sm_2O_3$  вообще не наблюдалось влияния  $CO_2$ . Эти эксперименты свидетельствуют в пользу гомолитического, а не гетеролитического разрыва  $C-H$  связи молекулы метана. Найденная некоторыми авторами корреляция селективности (но не активности) с основностью поверхности может быть вызвана подавлением кислотных центров при образовании продуктов крекинга глубокого окисления. После своего образования продукт глубокого окисления должен быть связан с основными центрами с образованием стабильных карбонатов и карбоксилатов.

Приведем еще одну характерную закономерность, не наблюдавшуюся для других реакций и катализаторов. На рис. 11.15 показано уменьшение выхода  $C_2$ -углеводородов на катализаторах  $MgO$  со щелочными добавкам



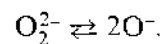
с ростом удельной поверхности. Подобная зависимость характерна для гетерогенно-гомогенных процессов.

**Механизм и кинетика.** Механизм ОКМ изучен значительно лучше механизмов многих других реакций. При гомолитическом разрыве C—H-связи в молекуле метана во время его взаимодействия с оксидной поверхностью образуются свободные радикалы  $\text{CH}_3\cdot$ , которые далее участвуют в ОКМ. Последующие стадии протекают в газовой фазе и процесс является гетерогенно-гомогенным.

Очевидно, что и поверхностный центр, активный в генерации метильных радикалов, сам должен иметь свободнорадикальные свойства. Таким центром является ион-радикал  $\text{O}^-$ , рассмотренный нами в разд. 8.5. Подобный центр может образовываться в чистых оксидах, например в  $\text{MgO}$ , за счет стабилизации вблизи дефекта, катионной вакансии. Это дырочный центр или V-центр, в котором дырка на  $p$ -орбитали кислорода притягивается катионной вакансией, имеющей эффективный отрицательный заряд. В решетках, содержащих тетраэдрические анионы, ион-радикал  $\text{O}^-$  типа, рассмотренный в разд. 8.5 (см. рис. 8.12), возникает на одном из атомов, образующих тетраэдрический анион, например  $\text{WO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{3-}$ .

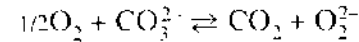
Большие концентрации дырочных центров  $\text{O}^-$  регистрируются методом ЭПР в «катализаторе Лансфорда»  $\text{Li/MgO}$ , в котором в процессе приготовления часть ионов  $\text{Mg}^{2+}$  замещена ионами  $\text{Li}^+$ . При этом кислородная вакансия  $\square_{\text{O}}$  расположена рядом с атомом лития:  $\text{Li}^+\square_{\text{O}}$  или же образуется ион-радикал  $\text{Li}^+—\text{O}^-$ . Число таких центров, по данным ЭПР, значительно меньше общего содержания лития и равно  $5.5 \cdot 10^{18}$  ат/м в образце 5%  $\text{Li/MgO}$ , что соответствует всего 1% от общего количества лития. Есть данные о линейной зависимости каталитической активности в ОКМ от числа ионов  $\text{O}^-$  в  $\text{Li/MgO}$ . Подобные дырочные центры, ответственные за каталитическую активность в ОКМ, найдены и в других оксидах. В их образовании могут принимать участие и поверхностные  $\text{OH}$ -группы.

В работах Института химической физики была показана 100%-я селективность в образовании  $\text{C}_2$ -углеводородов при взаимодействии  $\text{BaO}_2$  с метаном. В этом случае активным центром является пероксидный ион  $\text{O}_2^{2-}$ , который можно рассматривать как бирадикал, находящийся в равновесии с  $\text{O}^-$ :

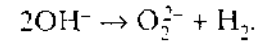


Стабилизация  $\text{O}_2^{2-}$  возможна в системах, содержащих ионы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов с большим радиусом. Методом РФЭС ионы  $\text{O}_2^{2-}$  были обнаружены в катализаторах ОКМ  $\text{BaLa}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaPbO}_3$ , а методом рамановской спектроскопии, в том числе *in situ*, — в  $\text{BaO/MgO}$ ,  $\text{Na/La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO/ZnO}$ . Пероксид образуется на поверхности

также по уравнениям



или



Изотопный обмен кислорода на оксидных катализаторах протекает значительно быстрее, чем ОКМ, со скоростью того же порядка, что и скорость образования  $\text{CO}_2$  в глубоком окислении  $\text{CH}_4$ . Это приводит к выводу, что легко обменивающийся кислород решетки  $\text{O}^{2-}$  ответствен за глубокое окисление и не участвует в ОКМ. Применение ТАР-реактора показало наличие в оксидах быстро реагирующего кислорода, участвующего в глубоком окислении и изотопном обмене, а также медленно реагирующего кислорода, участвующего в ОКМ. Таким образом, оксиды можно разделить на две группы: 1) оксиды переходных металлов, имеющие подвижный кислород и ускоряющие глубокое (а также аллильное, см. разд. 8.7) окисление и 2) оксиды непереходных металлов, в которых кислород решетки мало подвижен, ускоряющие окисление  $\text{CH}_4$  в  $\text{C}_2$ -углеводороды за счет участия поверхностных ионов  $\text{O}^-$  или  $\text{O}_2^{2-}$ .

Образование свободных радикалов при взаимодействии  $\text{CH}_4$  с  $\text{O}_2$  на различных катализаторах ОКМ было изучено методом вымораживания и ЭПР. Количество радикалов  $\text{CH}_3\cdot$  соответствовало количеству образовавшихся молекул  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Например, при окислении метана на  $\text{Li/MgO}$  при  $670^\circ\text{C}$  всего превращается  $1.4 \cdot 10^{18}$  молек/мин, в том числе  $8.0 \cdot 10^{17}$  молек/мин в  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; из слоя катализатора выходит  $3.2 \cdot 10^{17}$  радикалов  $\text{CH}_3\cdot$ /мин. Отношение числа радикалов  $\text{CH}_3\cdot$  к числу молекул  $\text{CH}_4$ , превратившихся в  $\text{C}_2\text{H}_6$ , равно 0.40. Это показывает, что, по крайней мере, 40% молекул  $\text{C}_2\text{H}_6$  образуется в газовой фазе.

На рис. 11.16 показана, по данным М.Ю. Синева, зависимость концентрации радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ , т.е. радикалов  $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  от конверсии метана при разных температурах для двух катализаторов: менее селективного  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (II) и более селективного  $\text{K}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$  (I). Радикалы  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  образуются из  $\text{CH}_3\cdot$  за катализатором, см. рис. 11.13. В обоих случаях наблюдалось почти линейное увеличение выхода  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  с ростом конверсии. Корреляция скорости образования радикалов и скорости ОКМ показывает, что радикалы  $\text{CH}_3\cdot$  образуются на внешней поверхности катализатора. Диффузионная длина пробега радикалов  $\text{CH}_3\cdot$  до их рекомбинации равна  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  см. На внутренней поверхности зерен катализатора радикалы  $\text{CH}_3\cdot$  в основном рекомбинируют или гибнут на стенках до выхода их в пространство между зернами.

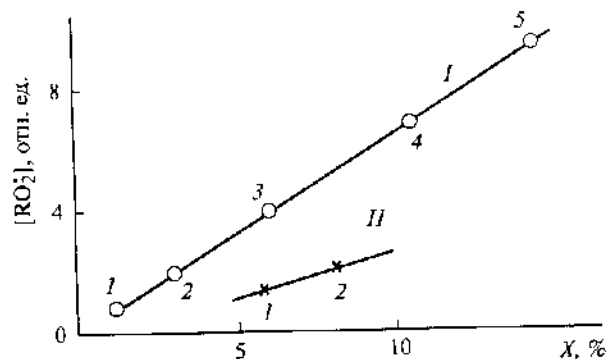
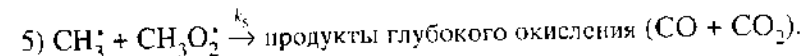
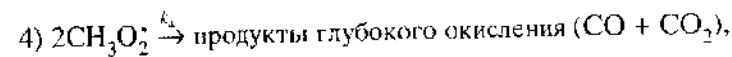
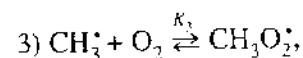
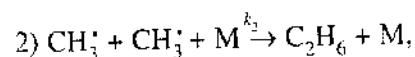
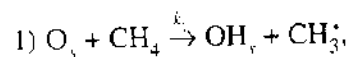


Рис. 11.16. Зависимость концентрации свободных радикалов от конверсии метана на 10%  $K_2O/Al_2O_3$  (I) и  $\theta-Al_2O_3$  (II) по М.Ю. Синеву

Температура, °С: 1 – 625, 2 – 640, 3 – 675, 4 – 725, 5 – 750 (прямая I); 1 – 750, 2 – 780 (прямая II)

Радикалы  $CH_3\cdot$  могут не только рекомбинировать в  $C_2H_6$ , но и вступать в реакции дальнейшего окисления, понижающие селективность целевой реакции окислительной конденсации. В Институте химической физики была предложена упрощенная стадийная схема ОКМ. Если пренебречь чисто гетерогенными стадиями окисления, стадиями дальнейшего окисления этана и реокисления катализатора, то для малых степеней превращения схема ОКМ может быть представлена в следующем виде:



В этой схеме первая стадия – генерация метильных радикалов при взаимодействии молекулы  $CH_4$  с поверхностным кислородом  $O_2$  ( $O\cdot$  или  $O_2^-\cdot$ ). Вторая стадия – рекомбинация радикалов  $CH_3\cdot$  с участием третьей молекулы  $M$  и образованием продукта реакции – этана. Третья стадия – равновесие между радикалами  $CH_3\cdot$  и  $CH_3O_2\cdot$  – очень важна для селективности. При температурах ниже  $700^\circ C$  равновесие смещено в сторону метилпероксида, а выше  $700^\circ C$  – в сторону метила. Именно этим объясняется то обстоятельство, что ниже  $700^\circ C$  протекает глубокое окисление метана, за которое

ответственны радикалы  $CH_3O_2\cdot$  (стадии 4 и 5), а выше  $700^\circ C$  – окислительная конденсация метана, за которую ответственны радикалы  $CH_3\cdot$  (стадия 3). На основе этой схемы в квазистационарном по концентрации радикалов приближении было выведено выражение для предельной селективности по этану  $S_{пред}$ , обусловленной только процессами, протекающими в газовой фазе:

$$S_{пред} = \frac{2r_1}{2r_1 + r_{4,5}} = \frac{1}{1 + K_3 p_{O_2} (K_3 p_{O_2} k_4 / k_5 + k_5 / k_2)} \quad (11.8)$$

Входящие в формулу (11.7) константы  $k_2$ ,  $k_4$  и  $k_5$  слабо и приблизительно одинаково зависят от температуры. Поэтому можно считать, что их отношения не зависят от температуры, и принять их значения, по данным газовой кинетики, следующими:  $k_4/k_2 = 0/0125$  и  $k_5/k_2 = 0.50$ . Тогда зависимость  $S_{пред}$  от давления кислорода и температуры будет задана выражением

$$S_{пред} = 1/[1 + 0.0125 K_3 p_{O_2} (K_3 p_{O_2} + 40)]. \quad (11.9)$$

На рис. 11.17 представлены кривые зависимости  $S_{пред}$  от температуры при различных  $p_{O_2}$ , вычисленные по формуле (11.8) с использованием данных о зависимости  $K_3$  от температуры. С ростом температуры и уменьшением давления  $O_2$  растет концентрация радикалов  $CH_3\cdot$ , ответственных за окислительную конденсацию, и падает концентрация радикалов  $CH_3O_2\cdot$ , ответственных за глубокое окисление. Выше  $700^\circ C$  концентрация радикалов  $CH_3\cdot$  достаточно велика.

Если роль поверхности не сводится только к генерации радикалов по реакции 1 и она принимает участие в других стадиях процесса уже при малых

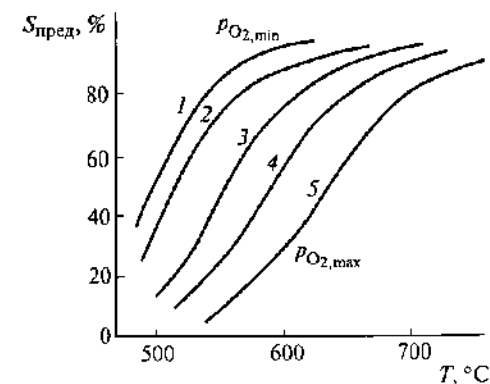


Рис. 11.17. Зависимость предельной селективности ( $S_{пред}$ ) по этану от температуры

Давление кислорода, Па: 1 –  $10^3$ , 2 –  $2 \cdot 10^3$ , 3 –  $5 \cdot 10^3$ , 4 –  $10^4$ , 5 –  $2 \cdot 10^4$

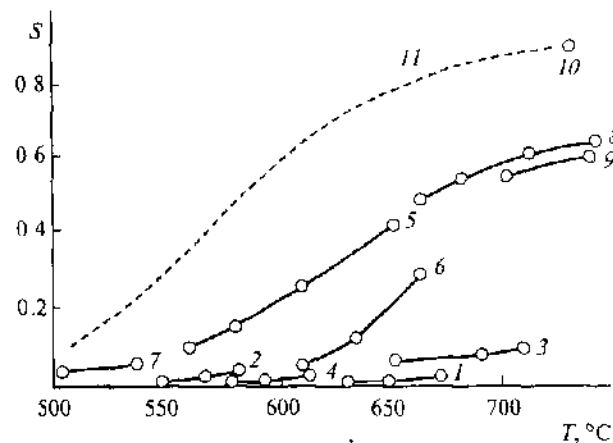
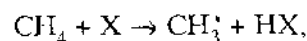


Рис. 11.18. Зависимость селективности по этану от температуры

1 -  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 -  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 4 - 20%  $\text{CdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 - 40%  $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6 -  $\text{BaO}$ , 7 -  $\text{Sn-Sb}$ , 8 -  $\text{Pb-Sn-K-O}$ , 9 - кварц, 10 - пустой сосуд, 11 -  $S_{\text{пред}}$

конверсиях, то наблюдаемая селективность будет отличаться от  $S_{\text{пред}}$ , вычисленной по формуле (11.8). Так, если образование  $\text{C}_2\text{H}_6$  возможно не только в газовой фазе, но и на поверхности без выхода радикалов в объем, то селективность может быть выше  $S_{\text{пред}}$ . Если же параллельно процессу, идущему в объеме с участием радикалов, протекает глубокое окисление на поверхности катализатора, селективность будет ниже  $S_{\text{пред}}$ . На рис. 11.18 приведены экспериментальные данные ряда авторов по зависимости селективности от температуры при малых конверсиях в смеси  $\text{CH}_4/\text{воздух} = 3:2$ . Из приведенных данных видно, что во всех случаях селективность была ниже, чем  $S_{\text{пред}}$ ; это, с одной стороны, свидетельствует об участии катализатора в глубоком окислении  $\text{CH}_4$ , а с другой — подтверждает, что этан образуется преимущественно в газовой фазе по гетерогенно-гомогенному механизму. При этом ближе всего к  $S_{\text{пред}}$  селективность, полученная в пустом реакторе. Отклонение здесь от  $S_{\text{пред}}$  может быть обусловлено протеканием глубокого окисления на стенках реактора, вероятность которого мала. Следует отметить, что высокая селективность в пустом реакторе, разумеется, не означает высокой активности.

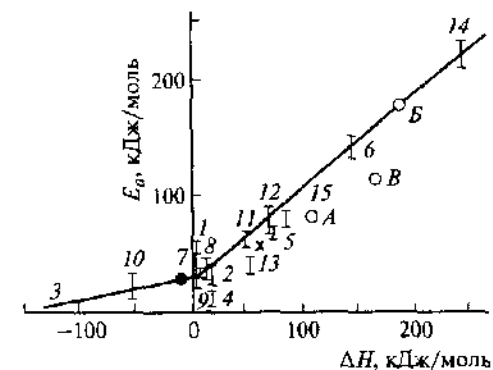
На рис. 11.19 представлены опубликованные данные по энергии активации  $E_a$  и энтальпии  $\Delta H$  газовой фазной реакции



где X — акцептор радикалов ( $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{O}^\cdot$ ,  $\text{F}^\cdot$ ,  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Br}^\cdot$ ,  $\text{I}^\cdot$ ,  $\text{CH}_3^\cdot$  и др.). Энергия активации таких реакций является линейной функцией  $\Delta H$  в соответствии с уравнением Брэнстеда–Поляни–Семенова (2.36). Оказалось, что точки, соответ-

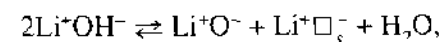
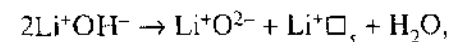
Рис. 11.19. Корреляция между энергией активации и теплотой реакции для реакции  $\text{CH}_4 + \text{X} \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{HX}$ , где X — акцептор радикала

A —  $\text{Li}/\text{MgO}$ , B —  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , B —  $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
X равен: 1 —  $\text{H}^\cdot$ , 2 —  $\text{O}^\cdot$ , 3 —  $\text{F}^\cdot$ , 4 —  $\text{Cl}^\cdot$ , 5 —  $\text{Br}^\cdot$ , 6 —  $\text{I}^\cdot$ , 7 —  $\text{CH}_3^\cdot$ , 8 —  $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ , 9 —  $\text{CF}_3^\cdot$ , 10 —  $\cdot\text{OH}$ , 11 —  $\cdot\text{SH}$ , 12 —  $\text{HO}_2^\cdot$ , 13 —  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ , 14 —  $\text{O}_2^\cdot$ , 15 —  $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$

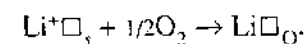


ствующие взаимодействию  $\text{CH}_4$  с катализаторами, изученными в Институте химической физики ( $\text{Li}/\text{MgO}$ ,  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), лежат на той же самой прямой. Это само по себе указывает на свободнорадикальный механизм взаимодействия  $\text{CH}_4$  с катализатором и на гомолитический разрыв C—H-связи.

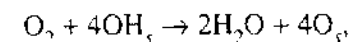
Для замыкания каталитического цикла поверхность катализатора должна быть реокислена. Согласно мнению Лансфорда и многих других исследователей, для этого поверхность должна быть освобождена от OH-групп. По их мнению, на поверхности  $\text{Li}/\text{MgO}$  и  $\text{Na}/\text{MgO}$  идет дегидратация с образованием анионных вакансий [ $\square$ ]:



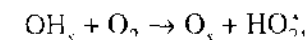
после чего происходит реокисление с заполнением поверхностных вакансий кислородом по схеме

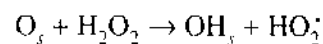
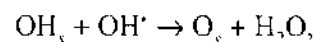
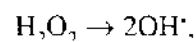
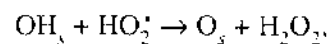


Синев и соавторы в проведенном кинетическом и калориметрическом исследовании показали, что этот механизм энергетически невыгоден. Был предложен другой механизм реокисления:



согласно которому образование кислородных вакансий не требуется. Последняя реакция является суммарной и может быть разделена на элементарные свободнорадикальные стадии, например:





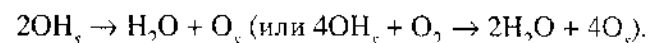
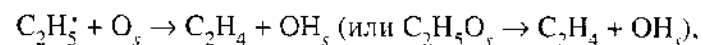
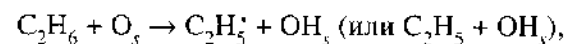
и другие реакции.

Суммарная кинетика ОКМ описывается уравнением типа уравнения Марса – Ван Кревелена (см. разд. 8.4):

$$r = \frac{k_{red} p_{\text{CH}_4} k_{ox} p_{\text{O}_2}}{k_{red} p_{\text{CH}_4} + k_{ox} p_{\text{O}_2}}, \quad (11.9)$$

где  $k_{red}$  и  $k_{ox}$  – константы скорости восстановления катализатора метаном и реокисления его кислородом соответственно. На большинстве катализаторов наблюдался первый порядок по давлению метана и близкий к нулевому порядок по давлению кислорода. Данные по кинетическим изотопным эффектам  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  подтверждают, что взаимодействие метана с катализатором в большинстве случаев является лимитирующей стадией.

Этан подвергается дальнейшему окислительному дегидрированию по механизму, схожему с окислительной конденсацией метана:



Кинетика окислительного дегидрирования этана в этилен на тех же катализаторах, например на  $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , также может быть описана уравнением типа уравнения Марса – Ван Кревелена при учете двух окисленных центров:

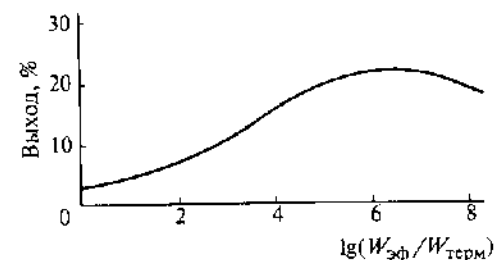
$$r = \frac{4k_{red} p_{\text{C}_2\text{H}_6} k_{ox}^2 p_{\text{O}_2}^2}{[k_{ox} p_{\text{O}_2} + (k_{ox}^2 p_{\text{O}_2}^2 + 8k_{red} p_{\text{C}_2\text{H}_6} k_{ox} p_{\text{O}_2})^{-1/2}]^2}, \quad (11.10)$$

где  $k_{red}$  и  $k_{ox}$  – константы скорости восстановления активных центров этаном и реокисления катализатора.

При дальнейшем моделировании реакции ОКМ необходимо учитывать пористую структуру катализатора, возможные реакции свободных радикалов ( $\text{CH}_3^*$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2^*$ ,  $^*\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^*$  и др.) на стенках пор и реакции в газо-

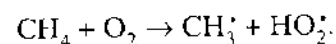
Рис. 11.20. Рассчитанный выход  $\text{C}_2$ -углеводородов при изменении отношения скорости эффективной генерации радикалов  $\text{CH}_3^*$  к скорости их термической гомогенной генерации ( $W_{\text{эф}}/W_{\text{терм}}$ )

800 °С, 0.1 МПа и  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 10:2:12.5$



вой фазе внутри пор и в межзеренном пространстве. Исходя из факта, что образование метильных радикалов является лимитирующей стадией процесса, в Институте химической физики было проверено предположение, достаточно ли представление о катализаторе как поставщике радикалов  $\text{CH}_3^*$  в газовую фазу для качественного описания кинетики этих процессов. С этой целью было проведено кинетическое моделирование влияния дополнительной генерации метильных радикалов при катализе на соответствующие газофазные процессы.

В основу расчета была положена разработанная В.И. Веденеевым с сотрудниками модель газофазного окисления метана при высоких давлениях, состоящая из 220 элементарных реакций и успешно применявшаяся для описания различных окислительных превращений метана вплоть до распространения пламени в смесях метан–воздух. Модель была опробована на имеющихся в литературе экспериментальных данных по ОКМ в этан и этилен, полученных в заведомо гомогенных условиях. Было показано, что и при атмосферном, и при повышенном давлениях модель удовлетворительно описывает процесс окислительного газофазного окисления метана в этан и этилен. В качестве источника метильных радикалов при иницировании была выбрана реакция



Результаты моделирования газофазной ОКМ с дополнительной генерацией радикалов  $\text{CH}_3^*$  (например, по реакции  $\text{CH}_4 + \text{O}_x \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{OH}_x$ ) при типичных условиях каталитической ОКМ представлены на рис. 11.20. Принципиальным результатом моделирования явилось обнаружение кинетического предела выхода  $\text{C}_2$ -углеводородов при монотонном увеличении на 6 порядков скорости генерации радикалов. Иницирование также существенно повышает конверсию  $\text{CH}_4$  при заданной концентрации  $\text{O}_2$ . В то же время изменение температуры и давления при оптимальном иницировании, соответствующем максимальному выходу  $\text{C}_2$ -углеводородов, не сильно влияет на величину оптимального выхода. Кинетический предел выхо-

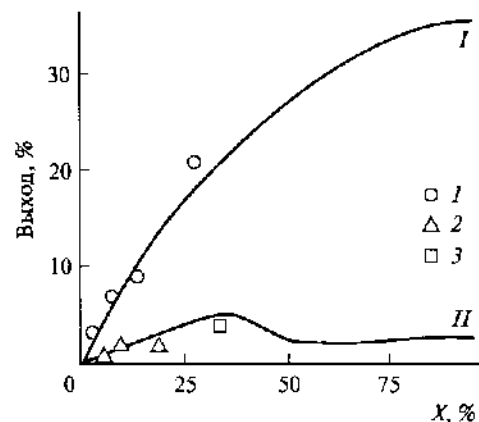


Рис. 11.21. Зависимость выхода C<sub>2</sub>-углеводородов от конверсии метана (X)

800 °С, 0.1 МПа. Кинетический расчет:  
I — для инициированной газопазной ОКМ;  
II — для неинициированной газопазной ОКМ.

1 — Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 — CaO, 3 — MgO

да C<sub>2</sub>-углеводородов наблюдается и при инициировании с помощью радикалов OH или атомов H, что характерно для цепного процесса.

Сравнение результатов моделирования газопазной ОКМ с результатами каталитических экспериментов показывает, что в отсутствие дополнительного инициирования выход C<sub>2</sub>-углеводородов (~2.5%) близок к результатам, полученным на малоактивных катализаторах (CaO). Однако увеличение скорости генерации CH<sub>3</sub>• достаточно для достижения выхода C<sub>2</sub>-продуктов 22.5%, очень близкого к экспериментальному пределу 25% (см. рис. 11.14). Обнаруженный при моделировании газопазного процесса кинетический предел выхода C<sub>2</sub>-углеводородов фактически является пределом и для каталитической ОКМ, если роль катализатора заключается только в генерации метильных радикалов и не затрагивает последующих процессов, влияющих на образование C<sub>2</sub>-углеводородов.

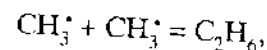
На рис. 11.21 приведены кривые зависимости выхода C<sub>2</sub>-углеводородов в ОКМ от конверсии для инициированной (кривая I) и неинициированной (кривая II) реакций. Интересно, что экспериментальные результаты, полученные с менее активными катализаторами (MgO, CaO), лежат вблизи расчетной кривой для неинициированной гомогенной реакции. В то же время для Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — одного из наиболее эффективных катализаторов ОКМ — полученный экспериментально выход хорошо ложится на рассчитанную зависимость выхода от конверсии для оптимально инициированного процесса.

Прямое сопоставление селективности ОКМ в присутствии катализатора Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и в его отсутствие в том же реакторе при 900 °С показало, что величины селективности образования C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> почти одинаковы в газовой фазе и в присутствии катализатора. Селективность образования CO выше для газопазной реакции, а селективность образования CO<sub>2</sub> выше для катализатора. Общая конверсия CO возрастает при пе-

реходе от гомогенной реакции к каталитической, причем растет пропорционально количеству катализатора.

Таким образом, моделирование показало, что предел выхода C<sub>2</sub>-углеводородов при каталитической ОКМ имеет газопазную природу и может быть определен на основании газопазного моделирования. Превышение рассчитанного выхода возможно при ином, гетерогенном, механизме.

Концентрация радикалов CH<sub>3</sub>• в развившейся реакции при типичных условиях (800 °С и 0.1 МПа) составляет 10<sup>14</sup>–10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>. Константа скорости их рекомбинации



при этих же условиях  $k_3 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Следовательно, время жизни метильных радикалов  $\tau_p = 10^{-4} \text{ с}$ .

Если принять, что коэффициент диффузии метильных радикалов  $D_0$  в реакционной смеси, основным компонентом которой является метан, близок к коэффициенту самодиффузии метана  $D_0^{\text{CH}_4} = 0.206 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при 0 °С и 0.1 МПа, то можно оценить толщину слоя  $d$ , прилегающего к поверхности катализатора, в котором еще имеется заметная концентрация радикалов, по формуле

$$d = \sqrt{\mu_i^2 \tau_{\text{диф}} D}, \quad (11.11)$$

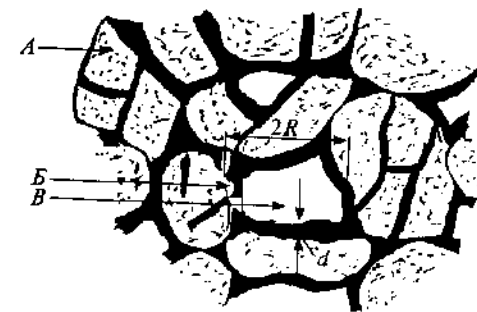
где  $\tau_{\text{диф}}$  — время диффузии, равное характерному времени жизни радикалов  $\tau_p$ ,  $D = D_0 (T/273)^{1.5}$  — коэффициент диффузии радикалов CH<sub>3</sub>•, а  $\mu_i$  для плоского слоя равно числу  $\pi$ . Такая оценка дает толщину слоя  $d = 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ .

На основании полученной величины  $d$ , определяющей толщину газового слоя, в котором реально происходит превращение потока выходящих с поверхности метильных радикалов, можно оценить оптимальный размер зерен катализатора. На схеме строения порошкообразного катализатора (рис. 11.22) заштрихована реально работающая часть газового слоя (B). Поскольку общая скорость пропорциональна работающему объему, в при-

Рис. 11.22. Строение катализатора частичного окисления метана

A — зерно катализатора; B — прилегающий к катализатору объем реактора, в котором протекает газопазная реакция; B' — внутренняя часть пустого объема между зернами катализатора с низкой концентрацией радикалов.

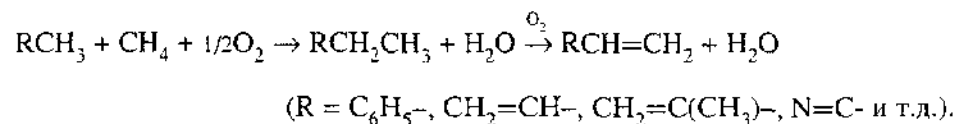
R — средний радиус пустого объема между зернами катализатора



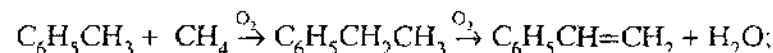
ближении монодисперсной системы оптимальным условием является выполнение соотношения  $R = d$ , где  $R$  – радиус поры между зёрнами катализатора. При  $R > d$  внутренняя часть свободного объема (незаштрихованная область  $B$ ) не участвует в процессе окисления. При  $R < d$  (особенно при  $R \ll d$ ) свободный объем недостаточен для развития свободнорадикальной реакции, и большую роль играют нежелательные реакции с участием поверхности: гетерогенная гибель радикалов и гетерогенное окисление метана до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При  $R < d$  объем работающего слоя быстро увеличивается с ростом  $R$ , при  $R > d$  относительная доля работающего объема, пропорциональная величине  $V = R^3 - (R^3 - d^3)$ , падает с ростом  $R$  значительно медленнее.

Максимальная селективность и выход продуктов реакции достигаются при  $R = d$ . Оптимальный размер зёрна должен обеспечивать значение  $R \approx d$ , т.е. зёрна должны быть достаточно крупными, порядка 1 мм, и не иметь внутренней поверхности. Принимая плотность оксидных частиц  $\sim 5 \text{ г/см}^3$  и предполагая, что они имеют монодисперсное распределение, нетрудно оценить, что оптимальным условиям будет удовлетворять величина удельной поверхности меньше  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это соответствует полученным для ОКМ зависимостям выхода и селективности от удельной поверхности: их монотонному уменьшению с ростом  $S_{\text{уд}}$  (см. рис. 11.15) или наличию максимума при достаточно низких ( $1\text{--}6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) значениях  $S_{\text{уд}}$ .

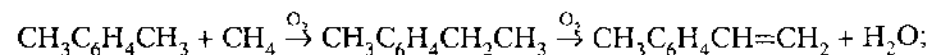
**Окислительное метилирование (кросс-конденсация).** К окислительной конденсации метана близко по механизму кросс-сочетание, или окислительное метилирование, различных органических соединений



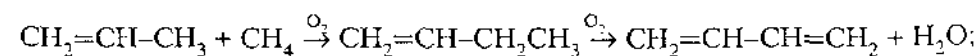
Реакция была впервые открыта Х.Е. Хчейном в 1970-х годах. Таким методом были получены этилбензол и стирол из толуола:



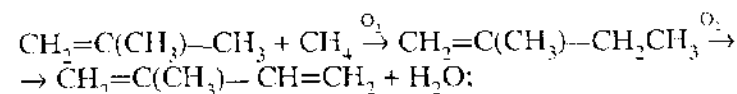
*n*-метилэтилбензол и *n*-метилстирол из *n*-ксилола:



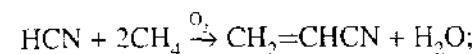
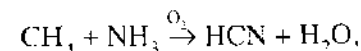
бутен и бутadiен из пропилена:



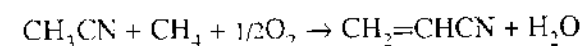
изопентен и изопрен из изобутилена:



акрилонитрил из метана и аммиака:



акрилонитрил из ацетонитрила:

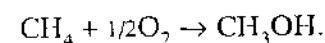


и другие реакции. Реакции протекают при  $650\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$  на катализаторах, подобных катализаторам окислительной конденсации метана. Например, на  $\text{Pb/Li/MgO}$  ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при окислительном метилировании толуола был получен выход этилбензола 15.3% (селективность 38.9%). Окислительное метилирование подобно ОКМ протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. При температуре выше  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  ОКМ может протекать и в отсутствие катализатора.

В ряде работ указывается, что продукты, полученные окислительным метилированием, должны быть значительно дешевле тех же продуктов, получаемых по существующим технологиям. Однако каких-либо сообщений о промышленном применении этой реакции не было.

## 11.6. ДРУГИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АКТИВАЦИИ МЕТАНА

### Окисление метана в метанол



В 1942 г. появилось описание завода в г. Таланте (США), где применяли природный газ в качестве сырья для синтеза спиртов каталитическим окислением при  $430\text{--}480 \text{ }^\circ\text{C}$  над  $\text{AlPO}_4$  с различными добавками. Получаемые жидкие продукты состояли из 34–36%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , а также из высших спиртов, альдегидов, эфиров. Однако более поздних сообщений о промышленном получении  $\text{CH}_3\text{OH}$  прямым каталитическим окислением  $\text{CH}_4$  не было.

вымораживанием продуктов был получен выход  $\text{CH}_2\text{O}$  14–16%, в некоторых опытах – даже 18%.

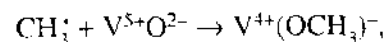
Практически все исследователи окисления метана в формальдегид использовали в качестве носителя  $\text{SiO}_2$ , который и сам по себе показывал некоторую активность и селективность. Катализаторы, нанесенные на  $\text{MgO}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , часто были активнее, чем на  $\text{SiO}_2$ , но давали только  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Наибольшее число исследований было проведено с системами  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ . В лучших работах была достигнута селективность 85% при конверсии 3–4% и 30%-я селективность при конверсии 7%. На чистых  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  без носителя формальдегида образуется очень мало. Увеличить выход  $\text{CH}_2\text{O}$  до 5–6% удастся, если использовать в качестве окислителя  $\text{N}_2\text{O}$  вместо  $\text{O}_2$ .

В Институте химической физики было изучено влияние механической активации на каталитические свойства  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{VO}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ . После механического размолла смесей  $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$  или  $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$  в шаровой мельнице глубокое окисление метана полностью прекращалось и наблюдалась 100%-я селективность образования  $\text{CH}_2\text{O}$  (конверсия 2.1–2.5%). В то же время катализаторы, полученные нанесением  $\text{MoO}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$  на  $\text{SiO}_2$  до размолла, не изменили своей селективности даже после размолла, т.е. остались малоселективными. С помощью электронной микроскопии и дифракции электронов было показано, что в условиях механохимической обработки происходит капсулирование, иначе говоря, покрытие активных фаз  $\text{MoO}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$  оболочкой из  $\text{SiO}_2$ .

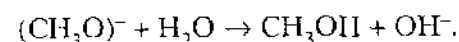
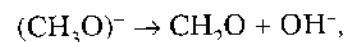
Из ряда изученных Fe-содержащих систем селективными оказались фосфаты железа с различными добавками. На  $\text{FePO}_4$ , промотированном  $\text{LaPO}_4$ , наблюдалась 30%-я селективность при 3.7%-й конверсии при 680 °C. По данным К. Оцуки, селективным катализатором окисления  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_2\text{O}$  является Fe–Nb–В–О. На поверхности методом РФЭС были обнаружены фазы  $\text{FeNbO}_4$ ,  $\text{FeNb}_2\text{O}_{11}$ , Fe–Nb–В–О (где валентность Fe > 3) и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Исследование катализа на отдельных фазах показало, что при 750 °C фаза  $\text{FeNbO}_4$  наиболее активна (конверсия 30.8%), фаза Fe–Nb–В–О показывает наибольший выход  $\text{CH}_2\text{O}$  (~2%).

Гетерогенно-гомогенные механизмы окисления метана в формальдегид предлагались в ряде работ. Марголис и другие отмечали корреляцию между выходом  $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot$  и скоростью окисления метана в формальдегид на  $\text{SiO}_2$  (максимум при 640 °C). Лансфорд с соавторами изучил реакцию радикалов  $\text{CH}_3^\cdot$ , образовавшихся при термическом разложении азометана, на катализаторах  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  с помощью комплекса физических методов. Методом ЭПР было показано, что ионы  $\text{V}^{5+}$  на  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  восстанавливаются до  $\text{V}^{4+}$ . По данным ИК-спектроскопии,  $\text{CH}_3^\cdot$ -радикалы на по-

верхности образуют метоксильные группы:



которые, по данным ТПР, разлагаются, давая формальдегид, или реагируют с водой, давая метанол:



Таким образом, согласно Лансфорду, катализатор участвует в генерации метильных радикалов, а последующие реакции протекают только на поверхности.

Серьезных попыток практического осуществления получения формальдегида прямым окислением метана не было, хотя полученные выходы позволяют ставить этот вопрос. По-видимому, высокие и невоспроизводимые выходы связаны не с прямой ошибкой, а с особенностями, не учитываемыми другими исследователями: большой рециркуляцией, быстрым охлаждением (закалкой) после реактора и т.д.

**Предельные выходы при каталитическом окислении метана в метанол и формальдегид.** Кинетическое поведение различных реакций окисления метана имеет ряд общих черт:

- 1) высокие и достаточно близкие между собой энергии активации (~200 кДж/моль);
- 2) пропорциональность скорости реакции парциальному давлению метана  $r = k p_{\text{CH}_4}$ ;
- 3) положительный кинетический изотопный эффект  $k_{\text{CH}_4}/k_{\text{CD}_4} > 1$ ;
- 4) существование относительно низкого предельного выхода целевых продуктов (за исключением глубокого окисления метана и его конверсии в синтез-газ).

Эти факты показывают, что первой и лимитирующей стадией большинства каталитических процессов окисления метана являются взаимодействие молекулы  $\text{CH}_4$  с поверхностью катализатора, по-видимому с поверхностным кислородным центром  $\text{O}_s$ , и образование  $\text{CH}_3^\cdot$ -радикалов. Катализатор обеспечивает необходимую скорость генерации  $\text{CH}_3^\cdot$ -радикалов. Реокисление катализатора в подавляющем большинстве случаев не лимитирует суммарный процесс. Дальнейшие реакции протекают в газовой фазе.

В Институте химической физики были проведены расчеты зависимости выхода метанола от интенсивности дополнительной генерации метильных радикалов при 410 °C, 10 МПа и  $\text{CH}_4:1 = 19:1$ . Расчет был проведен для схемы, состоящей из большого числа элементарных реакций, аналогично то-

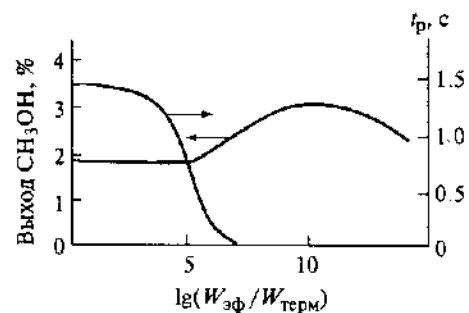


Рис. 11.23. Рассчитанный выход метанола и время реакции ( $t_p$ ) при изменении отношения скорости эффективной гомогенной генерации радикалов  $CH_3$  к скорости их гомогенной термической генерации ( $W_{эф}/W_{терм}$ )  
410 °С, 10 МПа,  $CH_4 : O_2 = 19 : 1$

му, как это было сделано для окислительной конденсации метана. Результаты расчета (выход  $CH_3OH$  и время реакции) представлены на рис. 11.23. Хорошо видно, что пока скорость дополнительной генерации метильных радикалов превышает скорость их термической генерации менее чем в  $10^4$  раз, дополнительное зарождение радикалов слабо сказывается на процессе. В этой области катализатор не влияет на скорость процесса. Однако вблизи значения  $\lg(W_{эф}/W_{терм}) = 5$  наблюдается резкое сокращение времени реакции, а выход метанола начинает расти. Согласно расчетам, максимальное увеличение выхода метанола за счет дополнительной генерации  $CH_3$  может достигать ~50%, однако для этого необходима скорость дополнительной генерации метильных радикалов, превышающая скорость их термической генерации на 10 порядков. Максимальный выход метанола в этих условиях не превышает 3–4%.

Похожие закономерности были получены и при моделировании окисления метана в формальдегид при атмосферном давлении (рис. 11.24). Так же, как и в предыдущем случае, влияние дополнительной генерации радикалов сказывается только при достижении значения  $\lg(W_{эф}/W_{терм}) \approx 5$ . Резкое уменьшение времени реакции сопровождается одновременным ростом выхода формальдегида от значения ~0.3%, типичного для газофазного процесса без участия катализатора, до максимального значения ~3.5%, т.е. до величины, практически совпадающей с результатами, достигаемыми в лучших каталитических системах.

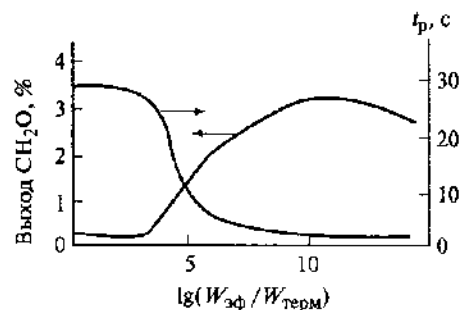
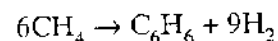


Рис. 11.24. Рассчитанный выход формальдегида и время реакции ( $t_p$ ) при изменении отношения скорости эффективной гомогенной генерации радикалов  $CH_3$  к скорости их гомогенной термической генерации ( $W_{эф}/W_{терм}$ )  
480 °С, 0.1 МПа,  $CH_4 : O_2 = 9 : 1$

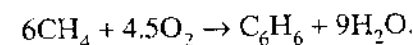
Таким образом, в окислении метана в метанол и формальдегид, как и в окислительной конденсации метана, наблюдается предельный выход целевого продукта, который не может быть превышен путем дальнейшего увеличения скорости инициирования процесса, в частности путем добавления катализатора. Низкие выходы  $CH_3OH$  и  $CH_2O$  объясняются высокой реакционной способностью свободных радикалов в условиях гетерогенно-гомогенного катализа. В первом приближении роль катализатора заключается в его участии в генерации радикалов. Для эффективного катализа процессов высокотемпературного парциального окисления метана катализатор должен обеспечить скорость генерации метильных радикалов, превышающую скорость их термической генерации по крайней мере на 5–6 порядков.

**Ароматизация метана.** Неокислительная ароматизация метана



– термодинамически не очень благоприятная реакция. Для нее  $\Delta G = 0$  лишь при 1075 °С, однако и при 700–900 °С возможно образование заметных количеств бензола. При 700 °С максимальная конверсия метана в бензол 19% – достаточно большая величина.

Возможна также окислительная ароматизация, термодинамически выгодная в широком интервале условий:



Образование небольших количеств бензола и других ароматических углеводородов наблюдалось при окислении метана на цеолитных катализаторах. Селективность обычно невелика и образуются главным образом  $CO$  и  $CO_2$ . Например, селективность реакции  $CH_4 + O_2$  в бензол на HZSM-5 была 3% при 600 °С, но она может достичь 90% при конверсии 10%, если заменить  $O_2$  на  $N_2O$  при 400 °С.

М. Грин с соавторами наблюдал окислительную ароматизацию метана в пустом реакторе при 950 °С в смеси  $CH_4 : O_2 : N_2 = 10 : 1 : 4$ . При 1 МПа выход ароматических углеводородов был 2.6% при конверсии  $CH_4$  12.3%.

В работах О.В. Брагина и сотрудников, по-видимому впервые, была показана возможность неокислительной ароматизации метана. При 740 °С HZSM-5 был неактивен в этой реакции, но на Cr-, Ga-, Zn-ZSM-5 образуются ароматические углеводороды из метана. Добавка Pt повышает выход ароматических углеводородов до 9%, а Pt + Cr – до 13%. По мнению авторов, активные центры образуются после образования сплава Pt–Cr.

В последнее время большой интерес вызвали работы по неокислительной ароматизации метана на катализаторе HZSM-5 с добавкой  $MoO_3$ . Гу Сесян и другие в 1995 г. получили при 700 °С почти 100%-ю селективность превращения метана в бензол с небольшим количеством толуола при кон-



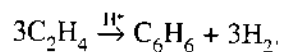
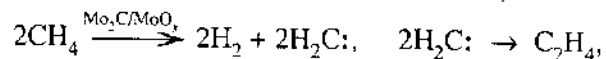
версии 8.2%. Добавка  $WO_3$  повышает селективность. Предположили, что реакция протекает через промежуточные карбеновые частицы. Для ароматизации метана необходимы как окислительно-восстановительные свойства  $MoO_3$ , так и кислотные свойства HZSM-5. Бензол и другие ароматические углеводороды получались также на  $MoO_3/SiO_2$  и  $MoO_3/Al_2O_3$ , но с меньшей активностью и селективностью.

Многочисленные исследования, проведенные после открытия Гуо, показали несколько стадий превращений катализатора после пуска метана на  $MoO_3/HZSM-5$ . В начальном индукционном периоде бензол не образуется. В этой стадии происходит восстановление  $Mo^{6+}$  до  $Mo^{4+}$ , выделяются  $H_2O$ ,  $CO$  и  $CO_2$  и образуется углерод. Во второй стадии процесс ускоряется, образуются  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  и ароматические углеводороды (бензол, толуол). Распределение продуктов зависит от носителя: бензол получается в присутствии  $MoO_3$ , нанесенного на HZSM-5,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , и не получается в присутствии  $MoO_3$  на носителях  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ThO_2$ . В условиях стационарной реакции образуется карбид  $Mo_2C$ . Однако чистый порошок карбида не дает бензола. Не получается бензол и в том случае, если порошок  $Mo_2C$  смешать с HZSM-5. Активен только катализатор  $Mo_2C/HZSM-5$ , сформированный в условиях реакции. Возможно, это связано с низкой дисперсностью заранее приготовленного порошка  $Mo_2C$ .

Исследование механизма ароматизации метана методами РФЭС, EXAFS, TAP-реактора и ИК-спектроскопии показало, что в начальной стадии в порах происходит диспергирование восстановленного оксида до очень малых димеров ( $Mo_2O_5$ ). Затем они превращаются в порах в высокодисперсные частицы карбида:

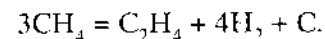


Далее метан димеризуется на карбидных кластерах в полостях цеолита через промежуточное образование карбенов, а этилен ароматизируется с участием протонов цеолита:



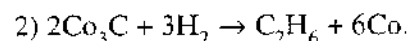
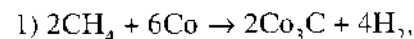
Таким образом, катализатор  $Mo/ZSM-5$  является бифункциональным: для дегидрирования метана необходим карбид, а для ароматизации этилена – цеолит.

**Двухстадийный процесс конверсии метана в высшие углеводороды.** Прямая олигомеризация метана в олефины термодинамически маловероятна. Однако если одновременно выделять углерод и водород, вероятность образования этилена возрастает:



Так, в прямом дегидрировании метана в этилен  $\lg K_{723} = -3.2$ , а для написанной реакции  $\lg K_{723} = -2.3$ . В этом случае можно получить по условиям равновесия несколько процентов этилена из метана.

Р. Ван Сантен предложил непрямой циклический метод получения  $C_2$ -углеводородов из метана на переходных металлах. На  $Co$ -катализаторе реакцию дегидрирования метана можно представить как сумму двух реакций:



Реакция 1 протекает с  $\Delta G < 0$  при температуре, большей  $300^\circ C$ , а реакция 2 – при температуре, меньшей  $50^\circ C$ . Таким образом, их одновременное протекание невозможно. Поэтому было предложено стадию 1 проводить при высокой температуре, а затем стадию 2 – при низкой температуре.

Исследование показало, что на большинстве катализаторов углерод после разложения метана существует в трех формах. Карбидный углерод  $C_\alpha$  гидрируется при температуре ниже  $100^\circ C$  и наиболее пригоден для образования  $C_2$ -углеводородов. Аморфный углерод  $C_\beta$  гидрируется лишь при  $250^\circ C$  и дает следы  $C_2$ -углеводородов. Графитный углерод гидрируется при  $500^\circ C$  и образует только метан. Поэтому следует стремиться к максимальному образованию карбидов. Оптимальная селективность при гидрировании углерода в  $C_2$ -углеводороды была достигнута при  $100^\circ C$ . Лучшим из изученных металлов был  $Co$ . Далее шли  $Ru$ ,  $Pt$ ,  $Ni$ ,  $Rh$ . Менее активны  $Mo$ ,  $Fe$ ,  $Pd$ ,  $Cu$ . Этот порядок связан с прочностью связи  $M-C$ : более прочносвязанный углерод имеет большие шансы образования  $C-C$ -связи. Однако очень прочные карбиды  $Fe$  и  $W$  не производят углеводородов. На  $Ru$  оптимальный выход  $C_2$ -углеводородов был получен при покрытии углеродом  $\theta_C$  только 18% поверхности. При более низких  $\theta_C$  вероятность роста цепи (образования реакционноспособного углерода) ниже, при более высоких  $\theta_C$  образуются другие, неактивные, виды углерода –  $C_\beta$  и  $C_\gamma$ . Наряду с  $C_2$ , в небольших количествах образуются углеводороды  $C_3-C_6$ .

Добавки  $K$  и  $Cu$  к катализатору  $Co/SiO_2$  почти вдвое повышают выход  $C_2$ -углеводородов. Максимальная селективность была достигнута для

K—Co/SiO<sub>2</sub>, когда CH<sub>4</sub> разлагали при 450 °С, а гидрировали при 100 °С. Высокие выходы C<sub>2</sub>-углеводородов были получены на катализаторе, к которому поток CH<sub>4</sub> был ограничен, а водород постоянно удалялся из реактора.

Для удаления водорода из зоны реакции применяли также гидридообразующие металлы и сплавы. На Ni—Cu/SiO<sub>2</sub>, Co—Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni—Cr наблюдали селективное образование циклопентана и циклогексана.

Следует отметить, что прямое разложение метана на углерод и водород на металлах используется также для получения углеродных нитей. Механизм этого процесса заключается в том, что поверхностные атомы углерода, образующиеся при разложении метана, диффундируют сквозь частицу металла и осаждаются на «обратной стороне» металлической частицы (см. рис. 5.8 в разд. 5.6). Детальное изучение процесса показало, что в металле образуется пересыщенный раствор углерода. Устойчивость металлов против дезактивации зависит от прочности их карбидов. Наиболее активен Ni, карбид которого Ni<sub>3</sub>C разлагается при температуре, меньшей 400 °С. В то же время Co<sub>3</sub>C существует при 500–800 °С, а Fe<sub>3</sub>C устойчив до 1050 °С. Для стабильно работающего катализатора необходимо, чтобы температура реакции была вне области существования стабильного карбида. Поэтому для практических целей обычно используют никель. Лимитирующей стадией и в этом случае является отрыв первого атома водорода от молекулы метана.

Из полученного таким образом нитевидного углерода получают пористый углерод, в том числе носители с различными полезными свойствами.

Другой вариант двухстадийного процесса используют для получения водорода: в первой стадии CH<sub>4</sub> разлагают на C + 2H<sub>2</sub>, во второй стадии сжигают углерод для получения энергии.

## 11.7. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ СЕРЫ

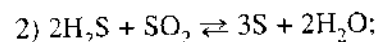
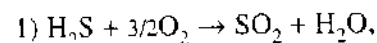
**Сера в природном газе.** Природный газ месторождений Тюменской и Сахалинской областей, Ставропольского и Краснодарского краев является чистым и содержит лишь малые количества серы (в виде H<sub>2</sub>S). Однако в газе некоторых месторождений имеются большие количества H<sub>2</sub>S. Например, газ месторождения Лак (Франция) содержит 42.4% H<sub>2</sub>S, месторождения Эмори (США) – 15.3%. В России в газах всех месторождений Оренбургской области содержится от 2 до 4% H<sub>2</sub>S, а в газах Астраханской области – от 5.6 до 33% H<sub>2</sub>S. Много серы в тенгизском газе Казахстана. Содержание H<sub>2</sub>S закономерно возрастает с ростом глубины залегания, что согласуется

с гипотезой о существовании на глубине ~20 км пояса из расплава серы и сульфидов металлов.

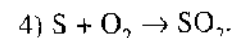
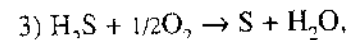
Сероводород очень токсичен: уже при концентрации 0.01% может быть вызвана потеря сознания, а пребывание в среде с 0.1% H<sub>2</sub>S быстро приводит к смерти. Поэтому при добыче такого газа должны быть применены особые меры предосторожности. Долгое время по этой причине месторождения сероводородсодержащих газов подвергали консервации. Сейчас многие из них расконсервированы, потому что было признано, что для получения серы такой газ является технологически более удобным и дешевым сырьем, чем серные руды. В США и Канаде большую часть товарной серы получают из серосодержащих природных газов.

Освобождение природного газа от сероводорода осуществляют двумя способами: 1) взаимодействием H<sub>2</sub>S с реагентом или сорбентом с последующей регенерацией сорбентов и утилизацией выделившихся сернистых соединений и 2) превращением H<sub>2</sub>S в элементную серу (S<sup>2-</sup> → S<sup>0</sup>) с помощью катализа, а также высокой температуры или радиации.

**Процесс Клауса.** Наиболее распространенным способом переработки сероводорода в серу является процесс Клауса, впервые осуществленный в 1890 г. До 20 млн т/год серы в мире производится в процессе Клауса. Он основан на следующих реакциях:



протекают также такие реакции:



Собственно реакцией Клауса часто называют реакцию 2. Протекают также реакции взаимодействия метана и CO<sub>2</sub> с H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> и S.

Процесс Клауса разделяют на термическую и каталитическую стадии. Часть H<sub>2</sub>S сжигают в печи до SO<sub>2</sub> + S. Вследствие высокой температуры (1100–1300 °С) часть сероводорода в печи разлагается на H<sub>2</sub> + S. Кроме H<sub>2</sub>S и H<sub>2</sub>O в газах имеются также CO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, углеводороды.

После конденсации серы образующийся SO<sub>2</sub> в каталитических реакторах при 250–280 °С реагирует с непрореагировавшим H<sub>2</sub>S по реакции 2. Эта реакция характеризуется небольшим тепловым эффектом, что сильно облегчает поддержание температуры в каталитическом слое. Выше 600 °С преимущественно образуется элементная сера S<sub>2</sub>, при низких температу-

рах –  $S_8$ . Реакции 1, 3 и 4 – практически необратимые, реакция 2 – обратимая. Константа ее равновесия равна единице при 500–600 °С (для разных форм серы) и растет со снижением температуры. Понижение температуры, повышение давления и отвод продуктов реакции (воды) благоприятно сказываются на конверсии.

В качестве катализаторов второй стадии процесса, т.е. реакции  $H_2S + SO_2$ , широко применяли природные бокситы (руды, содержащие смесь гидроксидов алюминия) вследствие их достаточно высокой активности, доступности и низкой стоимости. Их недостатки – быстрая дезактивация и непостоянство состава. Сейчас в качестве катализатора используются оксид алюминия (см. разд. 6.3), а именно  $\gamma-Al_2O_3$ , в виде гранул сферической формы, реже – в форме экструдатов с удельной поверхностью 250–300 м<sup>2</sup>/г. Иногда применяют  $TiO_2$ . На тех же катализаторах удаляют и примесные газы  $CS_2$  и  $COS$  по реакции гидролиза. Дезактивация  $Al_2O_3$  происходит за счет уменьшения удельной поверхности, зауглероживания и сульфатации. Катализатор регенерируют восстановительной обработкой в  $H_2S$ , взаимодействующем с сульфатом.

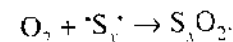
В хвостовых газах процесса Клауса содержится 0.5–1.8%  $H_2S + SO_2$  и 0.04–0.16%  $COS + CS_2$ . Ранее эти газы сжигали, чем загрязняли атмосферу. Позднее был разработан процесс взаимодействия  $H_2S$  с  $SO_2$  на  $Al_2O_3$  при 125–150 °С. Преимущество низких температур заключается в том, что они смещают реакцию ниже точки росы серы и позволяют сдвинуть равновесие в сторону серы. Таким образом достигается полная конверсия  $H_2S$  и  $SO_2$ . Иногда для очистки хвостовых газов производят поглощение  $H_2S$  и  $SO_2$  в жидкой фазе с реакцией между ними в присутствии гомогенного катализатора (например, Na-соли сульфокислоты) и образованием твердой серы. Есть сведения и о проведении заключительной стадии процесса Клауса в среде жидкой серы.

**Каталитическое окисление сероводорода молекулярным кислородом.** Было бы удобнее при сероочистке сероводород окислять прямо в серу, а не в  $SO_2$ . Первая промышленная установка по окислению  $H_2S$  молекулярным кислородом в серу для переработки газа, содержащего 13–17%  $H_2S$ , была пущена в 1982 г. С ростом содержания  $H_2S$  в исходной смеси по условиям равновесия вероятность образования серы по сравнению с  $SO_2$  возрастает. Кинетический и термодинамический анализ, проведенный Т.Г. Алхазовым, показывает, что для достижения высоких степеней превращения  $H_2S$  в  $S_2$  (не менее 99%) должны быть выполнены следующие условия:

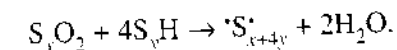
- отношение величин активности катализатора в реакции Клауса и прямом окислении  $H_2S$  молекулярным кислородом не должно превышать 0.01;
- порядок реакции по кислороду должен быть меньше 1;
- реакцию желателно проводить в избытке кислорода.

Если катализатор показывает нулевой порядок реакции по кислороду, то для достижения высокой степени конверсии  $H_2S$  достаточно стехиометрического количества  $O_2$ ; в противном случае высокая конверсия  $H_2S$  обеспечивается лишь в избытке кислорода.

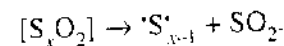
При каталитическом окислении  $H_2S$  до серы образующаяся сера оказывает автокаталитический эффект на реакцию. По данным ЭПР, сера на поверхности находится в виде нескольких свободных радикалов разного строения и состава. При окислении серы кислород реагирует с этими радикалами.



Появляются три разных сигнала ЭПР, которые можно отнести к цепочке, состоящей из атомов S; на конце этой цепочки находится один или два атома кислорода. Восстановление кислорода в  $S_x O_2$  осуществляется фрагментами диссоциативно адсорбированного сероводорода.



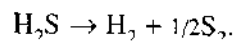
При температуре выше 175 °С образуется  $SO_2$ .



Катализаторами окисления сероводорода в серу могут быть многие пористые твердые тела. Их активность во времени может уменьшаться, проходить через максимум или даже возрастать. Это связано с образованием и отложением в порах элементной серы, проявляющей часто более высокую каталитическую активность, чем исходное твердое тело. Катализаторы, активные в реакции Клауса, обычно мало пригодны для селективного окисления сероводорода в серу. На бокситах и  $Al_2O_3$  наблюдаются сравнительно небольшие степени конверсии  $H_2S$  в серу.

Алхазов изучил ряд катализаторов – оксидов переходных металлов – в окислении  $H_2S$  до серы при типичных условиях: температуре 200–300 °С, объемной скорости 6000 ч<sup>-1</sup>, содержании  $H_2S$  3% и  $O_2$  9%. Из простых оксидов более селективными были  $TiO_2$  (рутил),  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ . Наилучшим среди них оказался  $Fe_2O_3$ , промотированный другими оксидными добавками. Он активен, селективен, обладает высокой механической прочностью. Положительное свойство железного катализатора заключается в его способности проводить окисление сероводорода в элементную серу в присутствии больших количеств углеводородов природного газа, которые при этом не подвергаются каталитическим превращениям.

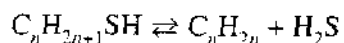
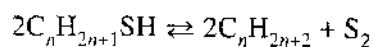
**Разложение сероводорода на элементарную серу и водород.** При температуре выше 1000 °С может происходить термическая диссоциация молекулы H<sub>2</sub>S:



Применение катализаторов позволяет снизить температуру до 600–800 °С. При более низких температурах протекает обратная реакция. Для того чтобы избежать обратной реакции образования H<sub>2</sub>S, необходима также разработка эффективного быстрого метода отделения водорода от паров серы при высоких температурах.

В ряде работ показано, что в качестве эффективных катализаторов для разложения H<sub>2</sub>S можно использовать сульфиды переходных металлов. Например, на минерале, состоящем из 43.5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 29.4% SiO<sub>2</sub>, 7.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.3% Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, было осуществлено каталитическое разложение H<sub>2</sub>S при 600–800 °С.

При высоких температурах происходит также разложение меркаптанов с образованием углеводородов и серы или углеводородов и H<sub>2</sub>S:



Скорость разложения меркаптанов может быть увеличена в присутствии катализаторов, в качестве которых применяли Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и цеолиты. В продуктах реакции обнаруживают серу и сероводород.

## ОСНОВНАЯ ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1985. 599 с.
- Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. М.: Химия, 1982. 232 с.
- Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов. М.: Химия, 1988. 191 с.
- Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985. 186 с.
- Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1979. 465 с.
- Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 353 с.
- Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела: В 2 т. М.: Мир, 1979. 784 с.
- Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 300 с.
- Боресков Г.К. Катализ: В 2 ч. Новосибирск: Наука, 1971. 264 с.
- Боресков Г.К. Катализ: Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, 1987. 534 с.
- Бутягин П.Ю. Химическая физика твердого состояния вещества: Кристаллы и стекла. М.: МФТИ, 1989. 155 с.
- Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 555 с.
- Гэйтс Б., Кетцир Дж., Шунт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 546 с.
- Глестон С., Лэйдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 569 с.
- Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наук. думка, 1978. 372 с.
- Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977. 356 с.
- Гороховатский Я.Б., Корниенко Т.П., Шапя В.В. Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев: Техника, 1972. 201 с.
- Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности оксидов. Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1984. 242 с.
- Жермен Ж. Гетерогенный катализ. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 253 с.
- Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990. 528 с.
- Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. М.: Химия, 1965. 449 с.

- Катализ в промышленности: В 2 т. / Под ред. Б. Лич. М.: Мир, 1986. 585 с.
- Катализ в  $C_1$ -химии / Под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987. 291 с.
- Кинетика гетерогенных каталитических реакций: Методические вопросы кинетики / Под ред. С.Л. Кипермана. Черногоровка: Ин-т хим. физики АН СССР, 1983. 90 с.
- Кинетика и катализ. 1990–2000. Т. 31–41.
- Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 586 с.
- Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
- Киселев В.Ф., Козлов С.П., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1999. 279 с.
- Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 253 с.
- Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 232 с.
- Крылов О.В. Катализ неметаллами: Закономерности подбора катализаторов. Л.: Химия, 1967. 238 с.
- Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 286 с.
- Крылов О.В., Матвишак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1996. 310 с.
- Локтев С.М., Корнеева Г.А., Мосесов А.Ш., Куцкова М.Е. Получение продуктов основного органического синтеза из простейших соединений углерода. М.: Всесоюз. науч.-техн. информ. центр ГКНТ СССР, 1985. 128 с.
- Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты. М.: Недра, 1985. 280 с.
- Машиновская О.А., Бесков В.С., Слинко М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975. 265 с.
- Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 322 с.
- Механизм катализа: В 2 ч. Ч. 1: Природа каталитического действия. Ч. 2: Методы исследования каталитических реакций / Под ред. Г.К. Борескова и Т.В. Андрушкевич. Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1984. 421 с.
- Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. 272 с.
- Нарсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах: В 2 ч. М.: Мир, 1982. 763 с.
- Проблемы кинетики и катализа / Под ред. О.В. Крылова. М.: Наука, 1968–1985. Т. XIII–XIX.
- Проблемы современного катализа: Труды конф. памяти Г.К. Борескова: В 2 ч. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1988. 517 с.
- Райдл Э.К., Тэйлор Х.С. Катализ в теории и практике. Л.: Госхимтехиздат, 1933. 400 с.
- Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981. 529 с.

- Рогинский С.З. Электронные явления в гетерогенном катализе. М.: Мир, 1975. 263 с.
- Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д. Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972. 371 с.
- Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990. 268 с.
- Сэтиерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 506 с.
- Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы: Теория и практика. М.: Химия, 1991. 230 с.
- Рябенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983. 244 с.
- Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1983. 166 с.
- Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 182 с.
- Теоретические вопросы кинетики каталитических реакций / Под ред. С.Л. Кипермана. Черногоровка: Ин-т хим. физики АН СССР, 1984. 84 с.
- Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия, 1989. 271 с.
- Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973. 372 с.
- Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 251 с.
- Физика поверхности: Колебательная спектроскопия адсорбатов / Под ред. Р. Уиллса. М.: Мир, 1984. 243 с.
- Физическая энциклопедия: В 5 т. М.: Сов. энциклопедия, Рос. энциклопедия, 1988–1998.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3-е изд. М.: Наука, 1967. 473 с.
- Химическая энциклопедия: В 5 т. М.: Сов. энциклопедия, Рос. энциклопедия, 1988–1998.
- Хофман Р. Строение твердых тел и поверхностей. М.: Мир, 1990. 212 с.
- Хьюз Г. Деактивация катализаторов. М.: Химия, 1989. 139 с.
- Шопов Д., Андреев А. Химическая связь при адсорбции и катализе. I: Металлы. II: Окислы. София: Изд-во БАН, 1975–1979. 582 с.
- Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987. 243 с.
- Якобс П. Карбоний-ионная активность цеолитов. М.: Химия, 1983. 139 с.
- Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. М.: Химия, 1987. 263 с.
- Advances in Catalysis. N.Y.; L.: Acad. Press, 1969–1989. Vol. 20–36.
- Anderson R.B. Experimental Methods in Catalytic Research. N.Y.: Acad. Press. Vol. I. 1968. 475 p.; Vol. II. 1976. 277 p.; Vol. III. 1976. 317 p.
- Applied Catalysis. 1999. Vol. A186, N 1–2.
- Boudart M., Djega-Mariadassou G. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions. Princeton: Princeton Univ. Press, 1984. 211 p.
- Catalysis Letters. 1990–1999.

- Catalysis Looks to the future. Washington D.C.: National Research Council. 1992. 81 p.
- Catalysis Reviews. 1996–2000. Vol. 38–42.
- Catalysis: Science and Technology / Ed. J.R. Anderson and M. Boudart. Berlin–Heidelberg: Springer. 1985. Vol. 7. 218 p.
- Clark A. The Chemisorption Bond: Basic Concepts. N.Y.: Acad. Press. 1974. 197 p.
- Clark A. The Theory of Adsorption and Catalysis. N.Y.: Acad. Press. 1970. 401 p.
- Delgass W.N., Haller G.L., Kellerman R., Lunsford J.H. Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis. N.Y.: Acad. Press. 1979. 322 p.
- J. Catalysis. 1990–2000. Vol. 1–212.
- New Developments in Catalytic Oxidation. Proc. 1-st Intern. Seminar (Rimini, Italy. 1989); 2-d World Congress (Benalmadena, Spain. 1993); 3-d World Congress (San Diego, USA. 1997). Amsterdam: Elsevier.
- Proc. Intern. Congresses on Catalysis: 7-th Congress (Tokyo. 1980, Japan); 8-th Congress (West Berlin, 1984); 9-th Congress (Calgary, Canada. 1988); 10-th Congress (Budapest, Hungary. 1992); 11-th Congress (Baltimore, USA. 1996); 12-th Congress (Granada, Spain, 2000).
- Proc. IV Natural Gas Conversion Symp. (Kruger Park, South Africa. 1995); V Natural Gas Conversion Symp. (Giardini Naxos – Taormina, Italy. 1999). Amsterdam: Elsevier.
- Rhodin T.N., Ertl G. The Nature of the Surface Chemical Bond. Amsterdam: North-Holland. 1979. 380 p.
- Smith J.M. Chemical Engineering Kinetics. 3-d ed. N.Y.: McGraw Hill. 1981. 663 p.
- Somorjai G.A. Chemistry in Two dimensions Surfaces. Ithaca: Cornell Univ. Press. 1981. 566 p.
- Somorjai G.A., Van Hove M.A. Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces. Berlin: Heidelberg: Springer. 1979. 146 p.
- Thomas J.M., Thomas W.J. Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis. Lond.; N.Y.: Acad. Press. 1967. 516 p.
- Tompkins F.C. Chemisorption of Gases on Metals. L.; N.Y.: Acad. Press. 1978. 355 p.
- Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysts. Berlin: Heidelberg: Springer. 1996. 269 p.
- Trimm D.L. Design of Industrials Catalysts. Amsterdam: Elsevier. 1980. 303 p.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютных скоростей реакции теория 130–142
- Автоколебания 115–116
- Автоколебания 114–115
- Адсорбенты 43
- Адсорбция 32–58
- газобразных кислот 244
  - газобразных оснований 239–240
  - изотерма 35–37, 47, 50–52
  - на неоднородной поверхности 50–55
  - на переходных металлах 465–475
  - физическая 32–39
  - кинетика 39–41
  - критерии 32–34
  - теплота 38
  - термодинамика 34–35
  - химическая см. Хемосорбция 45–49
- Азота геммоксид как окислитель 412–414
- Азота изотопный обмен 523
- Азотная кислота, получение 383–386
- Аккомодации коэффициент 158
- Акроленна, окисление в акриловую кислоту 401–403
- Активационная энергия 47, 48, 51–54, 61, 83, 91, 135
- Активированный комплекс 132–133
- Активность каталитическая
- методы измерения 64–73
  - определение 60
- Активные центры 22, 50–55
- Бренстеда 236–272
  - кислотные 236–242
  - Льюиса 236–272
  - основные 243–245
  - функция распределения 50–52, 90–93
  - число 141–142
- Алкилирование
- гетерогенные катализаторы 561–562
  - гомогенные катализаторы 560–561
  - механизм 562–563
  - π-аллильный комплекс 398, 399
- Алюминия оксид
- катализатор дегидратации 273, 274
  - катализатор процесса Клауса 662
  - структура поверхности 247, 248
- Алюминия хлорид как катализатор алкилирования 560
- Алюмоплатиновый катализатор риформинга 548, 549
- Алюмосиликаты 250–253
- активные центры 251, 252
  - приготовление катализаторов 252, 253
- Алюмохромоновый катализатор дегидрирован 580–583
- Аммиак
- окисление 383–386
  - катализаторы окислительные 386
  - катализаторы платиновые 384–386
  - механизм 386
  - технология 384
  - синтез
  - история 516, 517
  - катализаторы 216, 520–522
  - кинетика 93, 94, 522, 533
  - механизм 522–524
  - технология 517–520
- Антидетонаторы 532, 533
- Антиферромагнетики 300, 301
- Ароматизация (дегидроциклизация)
- алканов 544, 545
  - метана 657, 658
- Аррениуса уравнение 61
- Асимметрическое гидрирование 513–515
- Ацетилен, селективное гидрирование 508–510
- БВВ как катализатор окисления SO<sub>2</sub> 379
- Бария оксиды как катализаторы окислительной конденсации метана 638, 640
- Бензин 531–533, 538, 539
- Бензиновые двигатели 429, 531, 532
- Бензол
- гидрирование в циклогексан 510–512
  - окисление
  - в малеиновый ангидрид 407
  - в фенол 412–414
- Бенхем-Барта уравнение 53
- Биметаллические катализаторы 482–485, 549
- Бисабильные структуры 112–114
- Ближняя структура края рентгеновского лотения 127
- Блочные катализаторы 426–430
- БИНАП, асимметрической лиганда 514
- Боденштейна принцип квазистационарности 75–77
- Брегга-Вульфа формула 184

*Бренстеда–Поляни–Смегенова* дислейное соотношение 51, 361  
*Бренстеда* уравнение 236  
 Бутадиен, синтез  
 – дегидрированием бутана 581  
 – дегидрированием бутилена 578–581  
 – окислительным дегидрированием бутана и бутена 589, 590  
 – из этанола 577, 578  
 Бутан  
 – дегидрирование до бутена и бутадиена 578–581  
 – окисление в малеиновый ангидрид 510–512  
 БЭГ (*Брунауэра–Эммета–Теллера*) теория 40, 41

**Ванадий–магний** катализатор окислительного дегидрирования 589, 593  
 Ванадий–молибденовый катализатор  
 – окисления акролеина в акриловую кислоту 402  
 – окислительного дегидрирования 592  
 Ванадила фосфат как катализатор парциального окисления бутана 408, 409  
 Ванадия и титана оксиды как катализаторы восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком до  $\text{N}_2$  438, 439  
 Ванадия оксиды 287, 351  
 – катализаторы окисления  
 – – метана в формальдехид 653–655  
 – –  $\text{SO}_2$  379–382  
 – – тетрагидрофурана 398  
*Ван Виллигена* уравнение 152  
 Внутррезонансная лазерная спектроскопия 150  
 Водород  
 – адсорбция на чистых металлах 153, 469–472  
 – окисление  
 – – на металлах 477, 488  
 – – на оксидах переходных металлов 373, 374  
 – пара-орто-превращение 16  
 – селективное окисление в смеси 592, 593  
 – спилlover см. Спилlover водорода  
 Водяного газа реакция 614–616  
 Возбуждение каталитической реакции на поверхности 155–157  
 Возбужденные молекулы 151–161  
 Вольфрама сульфиды  
 – катализаторы  
 – – гидродесульфуризации 571, 572  
 – – гидрокрекинга 566, 567  
 Восстановление  $\text{NO}_x$  аммиаком до  $\text{N}_2$  437, 439  
 Восстановление  $\text{SO}_2$  до элементной серы 437, 662, 663  
 Вращательная энергия, обмен с поверхностью 153  
 Временной анализ продуктов 306–308  
 Второй гармоники лазерного излучения спектроскопия 124, 125  
 Высокого вакуума техника 143  
 Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания 427–429

Газоидраты 596  
*Гамма* функция кислотности 235, 237  
 Гексан, парциальное окисление 411  
 Генерации суммарной частоты спектроскопия 125, 126  
*Генри* изотерма адсорбции 35  
 Гетерополикислоты 254–256  
 Гетерополиоселения  
 – катализаторы окисления альдегидов в ненасыщенные кислоты 401–403  
 – модификаторы катализаторов гидрирования 502  
*Гиббса* уравнение адсорбции 34, 35  
 Гигантское комбинационное рассеяние 124  
 Гидрирование, общие закономерности 500–505  
 Гидродесульфуризация 568–575  
 – катализаторы 571, 572  
 – механизм 568–570, 573–575  
 – технологии 570–571  
 Гидрокрекинг углеводородов 562–567  
 – катализаторы 566, 567  
 – механизм 566  
 Гидроксилы на поверхности 309, 310  
 Глины 267, столбчатые 267–269  
 Глобулярные структуры 199–205  
 – молидисперсные 200  
 – полидисперсные 201  
 Горение каталитическое 425–427  
*Грауэлы катализатора*  
 – оптимальные форма и размер 219–222  
 – форма и размер 219  
*Гудри* процесс дегидрирования 580

Дегидратация спиртов 272–275  
 Дегидрирование  
 – алканов 578–584  
 – окислительное  
 – – алканов 589, 590  
 – – олефинов 586–589  
 Действующих масс закон 77–79  
 Действующих поверхностей закон 79, 80  
 Дейтериевый обмен  
 – на металлах 477  
 – на оксидах переходных металлов 302  
 Десорбция 55–58  
 – кинетика 55  
 – термолетированная 56–58  
 Дефекты  
 – в металлах 464, 465  
 – в оксидах  
 – – протяженные 347–351  
 – – структуры кристаллографического сдвига 351, 352  
 – – точечные 345–347  
 Диаманетки 300  
 Дизельное топливо 533, 534  
 Дизельные двигатели 434  
 Диметилэтиловый эфир, синтез 621–623  
 Диссипативные структуры 111–116

Дифракция медленных электронов 186, 187, 456, 457, 463  
 Дифференциальный изотопный метод 54  
 Диффузия  
 – общие закономерности 94–97  
 – поверхностная 163–165  
 Диффузного рассеяния спектроскопия 120–122, 293  
 Диэлектрики 166  
 ДЮФА, асимметрический синтез 515

*Еловина уравнение* 53

**Железо**  
 – катализаторы синтеза  
 – – аммиака 216, 520–522  
 – – Фишера–Тротта 626–628  
 – окислительные катализаторы  
 – – окисления сероводорода 663  
 – – разложения сероводорода 664  
 Железо–фосфатный катализатор окислительного дегидрирования 587  
 Железо–хромовый оксидный катализатор дегидрирования 580, 585  
 – окислительного дегидрирования 587, 589  
 – паровой конверсии  $\text{CO}$  518, 615  
 Жирных кислот изомеризация 507  
 Жиров гидрирование 505–508

Запрещенная зона в полупроводнике 166, 343–345

Золото  
 – катализатор окисления с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  417  
 – сплавы с платиной 484, 485  
 Зонная структура металлов 441–446  
 Зонная теория твердого тела 165–168

**Изобутан**  
 – дегидрирование до изобутилена 583  
 – парциальное окисление 409, 410  
 Изобутилен, окисление в метакролеин 401–404  
 Изомеризация *n*-алканов 545, 554–560  
 Изопентан  
 – дегидрирование в изопрен 583, 584  
 – окислительное дегидрирование 586  
 Изопрен, синтез  
 – дегидрированием изопентана 583, 584  
 – окислительным дегидрированием изопентенов 586

Изотопного отклика метод 106  
 Импульсный метод 70–73  
 Индикаторный метод 237, 238  
 Инфракрасная спектроскопия 116–122, 240–242, 309–313  
 Ионный проектор 449–451  
 Йоргенсена формула 344

**Кальций–никель–фосфатный катализатор**  
 – дегидрирования углеводородов 580

– окислительного дегидрирования олефинов 586, 587  
 Капролактан, синтез из бензола 510, 511  
 Карбения пон 275, 340  
 Карбиды как катализаторы  
 – изомеризации *n*-алканов 555, 556  
 – синтеза Фишера–Тротта 350, 627, 631  
 – углекислотной конверсии метана 610, 611  
 Карбоксилаты на поверхности 244, 245  
 Карбошаты на поверхности 245  
 Карбонилирование олефинов 334, 335  
 Карбониллы на поверхности 310–313, 472–475  
 Карбония пон 540  
 Катализ  
 – гетерогенно-гомогенный 17, 634–637, 655–657  
 – гетерогенный 16  
 – гомогенный 16  
 – история 18–26  
 – кислотно-основной 27, 28, 235, 236  
 – окислительно-восстановительный 27, 28, 337–339  
 – определение 15  
 – основные стадии 32  
 – связь с термодинамикой 30, 31  
 – стадия  
 – – лимитирующая 86  
 – – необратимая 85  
 – – обратимая 85  
 Катализаторы  
 – гидравлическое сопротивление 220  
 – дезактивация 223–231  
 – механическая прочность 222, 223  
 – многофазные 397, 398  
 – нансенные 210–213  
 – отравление 225–227  
 – плавные 216  
 – пористая структура 198–206  
 – приготовление 207–217  
 – регенерация 230, 231  
 – смешанные 17, 207–209, 213, 214  
 – сорбционные 213  
 – спекание 223–225  
 – требования 197, 198  
 – трехмаршрутные для очистки выхлопных газов бензиновых двигателей 429–431  
 – формирование 217–219  
 Каталитическая реакция, скорость 59, 60  
 Каталитические процессы  
 – кислотно-основные 27, 232–237  
 – классификация 27, 28  
 – окислительно-восстановительные 27, 337–339  
*Кельвина* уравнение 43  
 Кинетика каталитических реакций 77–104  
 Кинетический изотопный метод 54  
 Кинетический порядок реакции 79  
 Кипящий (псевдоожженный) слой 73–75  
 Кислород  
 – активация на оксидах 362–372, 640, 641  
 – изотопный обмен 370, 371, 640, 641  
 – ион  $\text{O}^-$  365–368, 640

- пероксид-ион  $O_2^{2-}$  368
- решеточный ион  $O^{2-}$  368, 370
- синглетный 371, 372
- супероксид-ион  $O_2^-$  363–365
- Кислота 232, 233
- Кислотность 234, 235
- Кластеры металлов, нанесенные 490–493
- Клауса процесс 661, 662
- Кнудсена закон 147
- Кобальт
  - катализаторы
  - глубокого окисления 419, 420
  - двухстадийной конверсии в высшие углеводороды 658–660
  - карбонилирования олефинов 335
  - синтеза Фишера–Троппа 626–628
  - компонент сульфидного катализатора гидрокрекинга и гидродесульфуризации 566, 567, 671–673
  - смешанные оксидные катализаторы восстановления  $SO_2$  до серы 437
- Когерентная антистоксова рамановская спектроскопия 150, 151
- Коке 227–231
- Колесательная энергия 135, 152; обмен с поверхностью 152, 154, 158, 159
- Комбинационное рассеяние 122–124
- Комплексы переходных металлов
  - л-аллильные комплексы олефинов 398, 399
  - иммобилизованные 315–319
  - л-комплексы олефинов 291, 292, 321–325, 399
  - электронное строение 279–280, 321–325
- Контактная разность потенциалов 175–177
- Крекинг углеводородов
  - механизм 540–544
  - приготовление катализаторов 252, 253, 259, 260
  - технология 537–539
  - требования к катализатору 539, 540
- Кристаллического поля теория 281–289, 302–307; применение в адсорбции и катализе 303–307
- Кристаллическим полем энергия стабилизации 281–286
- Кумольный метод получения фенола см. Фенол, получение кумольным методом
- Лазерная абсорбционная спектроскопия 150, 151
- Лазерное возбуждение реакции 110, 111, 156, 157
- Лазерно-индуцированная флуоресценция 148–151
- Лазерные методы детектирования частиц в газовой фазе 147–151
- Лазерный магнитный резонанс 150, 151
- Ламберта–Бугера–Бэра закон 118, 119
- Лебедева катализатор синтеза бутадиена 578
- Левенштейна правило 256
- Ленгмюра изотерма адсорбции 36, 37
- Магнитная восприимчивость 289–302
- Магния
  - оксиды как катализаторы окислительной димеризации метана 638–640
  - силикаты 253
  - хлорид как катализатор полимеризации 326, 327
- Марганца оксиды
  - катализаторы
  - глубокого окисления 418, 420
  - углекислотной конверсии метана 638–640
- Масляный альдегид, получение методом гидроформилирования 333
- Масс-спектроскопия вторичных ионов 459, 460
- Медь
  - металлическая медь как катализатор окисления метанола 404
  - оксид меди(II) как катализатор парциального окисления пропилена 393
  - сплавы с никелем 482–486
- Мезоструктурные материалы 265–267
- Мёссбауэровская спектроскопия 288, 289
- Метакролеин, окисление в метакриловую кислоту 401–403
- Метан
  - двухстадийная конверсия в высшие углеводороды 659, 660
  - добыча 597
  - запасы 525, 595, 596
  - окисление
    - в метанол 414, 651–653, 655–657
    - в формальдегид 653–657
    - окислительная конденсация 633–651
    - катализаторы 637–640
    - механизм 641–650
  - очистка от сернистых соединений 518
  - паровая конверсия 518, 600–603
  - паровоздушная конверсия 518
  - парциальное окисление 603–608
  - предельная селективность 643, 644
  - смешанная конверсия 613, 614
  - углекислотная конверсия 608–613
- Метанол, окисление
  - в формальдегид 404–406
  - на платине 494
- Метанол, синтез 616–621
  - катализаторы 618
  - механизм 619–621
- Метилирование окислительное 650, 651
- Метил-трет-бутиловый эфир 533
- Механизм катализа
  - ассоциативный (слипный) 61, 62, 375, 376
  - «граблей» 358
  - *Или-Ридила* 83, 84
  - *Ленгмюра-Хиншеллуда* 80–83, 354
  - *Марса – Ван Кревелена* 352–354, 393, 646
  - параллельный 359
  - последовательный 358
  - стадийный 61, 62, 352–354, 373
- Механохимия 214–216
- Миллисекундные времена контакта 594

- «Мобил-процесс» 275–277
- Модификаторы 18
- Молекулярность 79
- Молекулярные орбитали 289
- Молекулярные пучки 143–147
- Молекулярные сита 256–269, 543, 544
- Молибдена оксиды
  - катализаторы
  - окисления метана в формальдегид 653–655
  - полимеризации 319
- Молибдат висмута
  - катализатор
  - окислительного дегидрирования 588
  - парциального окисления пропилена, изобутилена 393, 394, 397
- Молибдат железа как катализатор парциального окисления метанола 405, 406
- Молибдена сульфиды
  - катализаторы
  - гидродесульфуризации 571, 572
  - гидрокрекинга 566
- «Монсанто-процесс» 335, 336
- Морденинг 257
- «МТО-процесс» 277, 278
- Найлон 510
- Неопентан, изомеризация в изопентан 493
- Нефть
  - глубина переработки 535
  - добыча 528, 529
  - запасы 525–527
  - состав 529, 530
  - фракция 530–534
- Никель
  - катализаторы
  - асимметрического гидрирования (комплексы) 513
  - гидрирования ненасыщенных соединений 500–503
  - гидрокрекинга 566, 567
  - паровой конверсии метана 602
  - парциального окисления метана 605
  - углекислотной конверсии метана 609, 610
  - компонент сульфидных катализаторов гидрокрекинга и гидродесульфуризации 566, 571, 572
  - нанесенный 501–503
  - скелетный (Ренея) 216, 217, 501
  - сплавы с медью 482–486
- Никеля оксид, электронная структура 341–343
- Нитробензолы оксиды 351
- Нитробензола гидрирование в анилин 512, 513
- Нормы на содержание
  - вредных газов в автомобильных выхлопах 428
  - серы в жидком топливе 568
- Окисление каталитическое
  - глубокое 338, 417–426
  - кинетика 352–361
  - кинетические проблемы селективности 358–362
  - общие закономерности 337, 338
  - парциальное окисление
    - алканов 406–412
    - олефинов 387–404
- Оксиды
  - бинарные 250–254
  - дефекты на поверхности оксидов переходных металлов 345–347
  - переходных металлов 286–288, 339–341
  - поверхность 307, 308, 339–341
  - энергетические уровни ионов 339–345
- Оксолизинг 332–334
- Октановое число 531, 532
- Олефины
  - гидрирование 500–505
  - гидрокрекинг 332–334
  - катализаторы 500–503
  - механизм 503–505
  - полимеризация 319–332
  - одноцентровая 328–332
  - стереорегулярная 320
  - синтез из метанола 275–277
- Оптические электронные спектры 292–294
- d-Орбитали
  - в комплексах и оксидах 279–292, 302–308
  - в переходных металлах 441–446
- Отклика метод 104–108
- Оффретит 157
- Очистка от выхлопных газов
  - бензиновых двигателей 429–433
  - дизельных двигателей 434–436
  - топочных газов 436–439
- Палладий
  - катализаторы
  - гидрирования 503–509
  - очистки выхлопных газов автомобилей 429–431
  - соли как катализаторы жидкофазного окисления 392
- Парамагнетизм 300
- Пентан, окисление в малеиновый ангидрид 410
- Переноса заряда спектры 293, 294
- Переходное состояние 130–133
- Переходные металлы
  - атомная структура чистых поверхностей 461–465
  - нанесенные 488–500
  - электронное строение 440–446
- d-d-Переходы 293, 294
- Перовскиты как катализаторы глубокого окисления 418
- Пероксид водорода как селективный окислитель 415–417
- Оже-электроскопия 455–458



- Платина  
– катализаторы  
– асимметрического гидрирования (комплексы) 514, 515  
– гидрирования 503  
– изомеризации *n*-алканов 555, 557, 559  
– окисления  $\text{NH}_3$  384–386  
– очистки выхлопных газов автомобилей 429, 431  
– парциального окисления метана 605, 606  
– риформинга 534, 538, 550, 553  
– углекислотной конверсии метана 610  
– сплавы с золотом 484, 485
- Платино-ревые катализаторы риформинга 548, 549
- Поверхность  
– неоднородной поверхности теория 50–55, 90–93  
– удельной поверхности определение 40–44
- Полипропилен  
– атактический 320  
– изотактический 320, 321  
– синдиотактический 320
- Поля лигандов теория 289–292
- Пористость  
– оптимальная пористая структура 201–205  
– распределение пор по радиусу 43–45
- Поступательная энергия 135, 146, 147, 154–156;  
обмен с поверхностью 146, 147, 154–156, 376
- Потенциальной энергии поверхность 130–132
- Предсорбционное состояние (прекурсор) 161–163
- Предэкспоненциальный множитель 61, 136–141
- Прилипание коэффициента 154
- Природный газ  
– добыча 597  
– запасы 525, 595–597  
– применение 598, 599  
– сера в природном газе 660  
– состав 595–598
- Прокаливание 210
- Промоторы 17
- Пропан  
– окисление в акролеин и акриловую кислоту 409–411  
– окислительное дегидрирование 592
- Пропилен  
– окисление в акролеин 392–401  
– катализаторы 393–398  
– кинетика 400, 401  
– механизм 398–400  
– окисление в пропиленоксид 392  
– окислительный аммонолиз 403, 404
- Пропитка 210–213
- Протон в водном растворе 232
- Протяженной структуры края рентгеновского поглощения спектроскопия 127
- Псевдооживленный слой 73–75
- Раздельного калориметрирования метод 635–636
- Рамановская спектроскопия 122–124
- Реактивное топливо 534
- Реактор каталитический  
– идеального вытеснения 65–68  
– полного смешения 68–70  
– проточно-циркуляционный 69–70  
– проточный 64–70  
– ТАР-реактор 106–108
- Режим катализа  
– квазистационарный 75–77  
– нестационарный 70–75, 104–111  
– стационарный 65–70, 85–87, 195, 196  
– тепловой режим каталитического горения 423–425
- Рейнольда критерий 97, 98
- Рекombинация атомов 475–477
- Релаксация  
– колебательная 158, 160, 161  
– тепловая 423
- Рентгенофазовый анализ 184–186
- Рентгенофотоэлектронная спектроскопия 451–455
- Риформинг углеводородов 544–554  
– катализаторы 547–550  
– механизмы 550–554  
– реакции 545, 554  
– технология 540, 547
- Рогинского–Зельдовича уравнение 52, 53
- Родий  
– катализаторы  
– асимметрического гидрирования (комплексы) 514  
– гидроформилирования 333  
– очистки выхлопных газов автомобилей 429–431  
– парциального окисления метана 605–607  
– получения уксусной кислоты 336
- Рутений  
– катализаторы  
– очистки выхлопных газов автомобилей 429–431  
– синтеза аммиака 522  
– синтеза Фишера–Тропша 627
- Самария оксид как катализатор окислительной конденсации метана 638
- Сверхкислоты 269–272, 555
- Сверххлорования 272
- Связь  
– датинная 293  
– донорно-акцепторная 292–293
- Серебро  
– катализатор  
– окисления метанола в формальдегид 404–405  
– парциального окисления этилена 103, 387–392
- Серная кислота  
– катализатор алкилирования 560, 561  
– синтез 378–383

- Сернистый газ, окисление 378–383  
– история 378, 379  
– катализаторы 379–381  
– механизм 381–383  
– технология 380
- Сероводород  
– окисление 662, 663  
– разложение 664
- Силикатит 264, 265, 415–417  
– титаносиликатит как селективный катализатор окисления с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  415–417
- Сильное взаимодействие металл-носитель 496, 497
- Синтез-газ  
– переработка  
– в аммиак 518  
– в метанол и диметилловый эфир 616–633  
– в углеводороды 623–633  
– получение 599–615
- Синхротронное излучение 455
- Сканирующая туннельная спектроскопия 193, 195
- Сканирующий туннельный микроскоп 191–193
- Соосаждение 207–209
- Сплывец водорода 497–500
- Сплавы  
– адсорбция 485, 486  
– катализ 485–487  
– поверхность 483  
– электронная структура 482, 483
- Стехиометрический коэффициент 63
- Стехиометрическое число 86
- Стирол, получение дегидрированием этилбензола 584, 585
- Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции 486, 487, 493, 494
- Ступенчатая поверхность 463, 464
- Сушка 209, 210
- Тампа состояния 339, 340
- Темкина изотерма адсорбции 47, 52
- Темкина–Пыжёва уравнение кинетики синтеза аммиака 93, 94
- Температурно-программированная реакция 108–111
- Термоадсорбция (термопрограммированная десорбция) 55–58
- Термоэлектронная работа выхода 174–177, 447–449
- Тиле критерий 101–103
- Титана трихлорид как катализатор полимеризации 320–326
- Титаноцен как катализатор полимеризации 328, 330, 332
- Углеводороды  
– производство индивидуальных углеводородов 576, 577  
– синтез из метанола 275–277
- Углерода оксид (CO)  
– адсорбция на металлах 472–475  
– окисление  
– на металлах 478–472  
– на оксидах переходных металлов 374–378  
– паровая конверсия 518, 519, 614–616  
– электронная структура на поверхности 310–313
- Уксусной кислоты синтез 335, 336
- Ультрафиолетовая вид-спектроскопия 292–294
- Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия 458, 459
- Уплотнения окислительного продукты 227–230, 422, 591, 592
- Упорядоченные структуры 111–116
- Уровни локальные  
– акцепторные 166, 171–173, 341–343  
– донорные 166, 171–173, 341–343
- Фазовые превращения  
– двумерные фазовые превращения 186–190, 467–469  
– роль в стационарном катализе 195, 196
- Фенол, получение кумольным методом 412
- Ферменты иммобилизованные 318
- Ферриты как катализаторы окислительного дегидрирования 587
- Ферми уровень 167, 173–175
- Ферромагнетики 300
- Ферроцен 329
- Фика закон 95–97
- Фильтрация 209
- Фишера–Тропша синтез  
– история 623, 624  
– катализаторы 626–629  
– механизм 630–632  
– синтез разветвленных углеводородов 633  
– технология 629, 630
- Фожазит 257, 258
- Фотоэмиссионная электронная микроскопия 448
- Фрейндлиха изотерма адсорбции 35, 36
- Фрумкина–Шлыгина изотерма адсорбции 47, 52
- Фурье закон 96
- Хемосорбция 33, 34, 45–49
- Характеристических потерь электронов низкой энергии спектроскопия 3, 9  
– кинетика 47, 48  
– критерии 33, 34, 45, 46  
– теплота 38  
– термодинамика 47
- Ходлл эффект 169, 170
- Хрома оксиды как катализаторы полимеризации 319, 326
- Хроматографический режим 71, 72
- Целлюзные катализаторы  
– ароматизации метана, Mo–ZSM 5 657, 658  
– крекинга углеводородов 539, 540

- «Мобил-процесса» 376
- окисления бензола в фенол 412–414
- окисления метана в метанол 652
- очистки выхлопных газов дизельных двигателей
  - – Са – ZSM-5 435, 436
  - – Fe – ZSM-5 436
- приготовление 259, 260
- Цеолиты 256
  - dealюминирование 263
  - молекулярно-ситовое действие 543, 544
  - структура 256–262
    - типа X, Y 257, 258
    - типа ZSM-5 257, 259, 276
  - теплые механизмы в катализе 179–183
- Цепные реакции 22, 23, 179, 180
- Цетановое число 533, 534
- Циглера–Натты* катализаторы 320–326
- Цинк-медный катализатор
  - очистки метана от сернистых соединений 518
  - синтеза метанола 618
- Цинк-хром-медный катализатор паровой конверсии СО 519, 615
- Цинк-хромовый катализатор синтеза метанола 618
- Цинхонидин как асимметрический лиганд 515
- Циркония оксид 270
  - катализаторы синтеза разветвленных углеводородов 633
  - сульфатированный 270–272, 556, 557
- Циркониец как катализатор полимеризации 329–332
- Частицы металлов**
  - размеры и форма 488–491
  - электронные эффекты при катализе 494, 495
- Число оборотов 60
- Шокли** состояния 339, 340

- Шпидели как катализаторы глубокого окисления 418
- Шульца–Флори* распределение углеводородов по молекулярной массе 625, 626
- Эйнштейна* закон 96
- Электронная спектроскопия для химического анализа 451
- Электронная теория катализа на полупроводниках 171–179
- Электронно-стимулированная десорбция 460, 461
- Электронный микроскоп 190, 191
- Электронный парамагнитный резонанс 294–297, 363–368, 637
- Электронный проектор 448, 449
- Электроотрицательность 345
- Электропроводность
  - металлов 446, 447
  - полупроводников 167–171
- Элементарный акт (элементарная стадия) 63
- Энергия связи кислорода в оксиде 355–358
- Эрбицит 257
- Этана окислительное дегидрирование 592, 646
- Этилбензол
  - дегидрирование в стирол 584, 585
  - окислительное дегидрирование в стирол 590, 591
- Этилена парциальное окисление
  - до ацетальдегида 392
  - до этиленоксида 387–392
    - катализаторы 387, 388
    - механизм 390–392
    - технология 387, 388
- Ядерный магнитный резонанс** 127–129
- Яды каталитические 18, 225–227
- Яна–Теллера* эффект 287–289

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	3
<b>ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	5
<b>Глава 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ КАТАЛИЗА</b> .....	15
1.1. Основные определения .....	15
1.2. К истории катализа .....	18
1.3. Классификация каталитических процессов и катализаторов по механизму и подбор катализаторов .....	27
1.4. Катализ и термодинамика .....	30
<b>Глава 2. АДСОРБЦИЯ</b> .....	32
2.1. Основные стадии катализа .....	32
2.2. Физическая адсорбция .....	32
2.3. Определение удельной поверхности дисперсных тел .....	40
2.4. Определение пористости .....	43
2.5. Химическая адсорбция (хемосорбция) .....	45
2.6. Адсорбция на неоднородной поверхности .....	50
2.7. Десорбция .....	55
<b>Глава 3. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ</b> .....	59
3.1. Определение активности, селективности, элементарного акта .....	59
3.2. Методы измерения каталитической активности .....	64
3.3. Стационарный и квазистационарный режимы катализа .....	75
3.4. Ленгмюровская кинетика каталитических реакций .....	77
3.5. Кинетика сложных каталитических реакций по М.И. Тёмкину .....	85
3.6. Диффузионная кинетика .....	94
3.7. Каталитические реакции в нестационарном режиме .....	104
3.8. Диссипативные структуры в катализе .....	111
3.9. Промежуточные соединения в гомогенном катализе. Применение физических методов <i>in situ</i> .....	116
<b>Глава 4. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ</b> .....	130
4.1. Теория абсолютных скоростей и ее применение к катализу .....	130
4.2. Методы исследования переноса энергии в элементарном каталитическом акте .....	143
4.3. Обмен энергией при взаимодействии газа с поверхностью .....	151

4.4. Прекурсор и поверхностная диффузия	161
4.5. Электронная теория катализа на полупроводниках	165
4.6. Ценные эффекты в катализе	179
4.7. Фазовые превращения в катализе и структура поверхности	184
<b>Глава 5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ</b>	197
5.1. Основные требования к промышленному катализатору	197
5.2. Пористая структура катализаторов	198
5.3. Методы приготовления катализаторов	207
5.4. Форма и размер гранул катализаторов	217
5.5. Механическая прочность катализаторов	222
5.6. Деактивация катализаторов	223
<b>Глава 6. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ</b>	232
6.1. Кислоты и основания	232
6.2. Методы определения кислотных и основных центров на поверхности	236
6.3. Кислотные и основные катализаторы и их активные центры	245
6.4. Цеолиты и другие молекулярные сита	256
6.5. Сверхкислоты и сверхоснования	269
6.6. Дегидратация спиртов	272
6.7. Превращение метанола в углеводороды	275
<b>Глава 7. КАТАЛИЗ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ</b>	279
7.1. Строение комплексов переходных металлов	279
7.2. Экспериментальные методы исследования атомов переходных металлов в оксидах	292
7.3. Применение теории кристаллического поля и теории поля лигандов к явлениям адсорбции и катализа	302
7.4. Поверхность оксидов переходных металлов	307
7.5. Имобилизованные комплексы переходных металлов	315
7.6. Каталитическая полимеризация олефинов	319
7.7. Реакции с участием координированного монооксида углерода	332
<b>Глава 8. КАТАЛИЗ НА ОКСИДАХ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ</b>	337
8.1. Общие характеристики каталитического окисления	337
8.2. Энергетические уровни ионов переходных металлов в оксидах	339
8.3. Дефекты в оксидах переходных металлов	345
8.4. Особенности кинетики каталитического окисления	352
8.5. Активация кислорода на поверхности оксидных катализаторов окисления	362
8.6. Каталитическое окисление простых молекул	372
8.7. Парциальное окисление олефинов и других органических соединений молекулярным кислородом	387
8.8. Парциальное окисление алканов молекулярным кислородом	406
8.9. Парциальное окисление альтернативными окислителями	412
8.10. Глубокое окисление углеводородов	417
8.11. Каталитическая очистка от вредных газов	427

<b>Глава 9. КАТАЛИЗ НА МЕТАЛЛАХ И РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА</b>	440
9.1. Электронное строение переходных металлов	440
9.2. Экспериментальные методы изучения поверхности переходных металлов и адсорбции молекул на ней	446
9.3. Чистая поверхность металлов	461
9.4. Адсорбция на переходных металлах	465
9.5. Прогейшие каталитические реакции на переходных металлах	475
9.6. Сплавы	482
9.7. Нанесенные металлы	488
9.8. Каталитическое гидрирование	500
9.9. Синтез аммиака	516
<b>Глава 10. ВАЖНЕЙШИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ</b>	525
10.1. Добыча и переработка нефти	525
10.2. Каталитический крекинг углеводородов	537
10.3. Каталитический риформинг углеводородов	544
10.4. Изомеризация алканов	554
10.5. Алкилирование углеводородов	560
10.6. Гидрокрекинг углеводородов	563
10.7. Гидродесульфуризация сернистых соединений	568
10.8. Дегидрирование углеводородов	575
10.9. Окислительное дегидрирование углеводородов	586
<b>Глава 11. КАТАЛИЗ В ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА</b>	595
11.1. Добыча и свойства природного газа	595
11.2. Окислительная конверсия метана в синтез-газ	599
11.3. Синтез метанола и диметилового эфира	616
11.4. Синтез Фишера-Тропша	623
11.5. Окислительная конденсация метана	633
11.6. Другие каталитические реакции активации метана	651
11.7. Каталитическая очистка природного газа от серы	660
<b>Основная использованная литература</b>	665
<b>Предметный указатель</b>	669